



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

OSKARI KANGASNIEMI
NANOKOKOISTEN AEROSOLIHUUKKASTEN JALOMETAL-
LISEOSTUS

Diplomityö

Tarkastaja: Prof. Jyrki Mäkelä
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 5.2.2014

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

OSKARI KANGASNIEMI: Nanokokoisten aerosolihiukkasten jalometalliseostus

Diplomityö, 54 sivua

Helmikuu 2014

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: Prof. Jyrki Mäkelä

Avainsanat: Nesteliekkiruisku, nanohiukkassynteesi, monikomponenttihiukkaset

Nanokokoisilla hiukkasilla on bulkkimateriaalista poikkeavia ominaisuuksia, joita voidaan käyttää hyväksi monella tavalla. Nanohiukkasia voidaan käyttää useissa sovelluksissa pigmenteistä itsepuhdistuviin pintoihin. Myös useammasta aineesta koostuvien nanohiukkasten valmistaminen on mahdollista. Tällöin voidaan yhdistää useamman aineen hyödylliset ominaisuudet, käyttää toista ainetta toisen haitallisten ominaisuuksien tukahduttamiseksi tai käyttää jotakin seostusainetta toisen aineen ominaisuuksien tehostamiseksi.

Nsteliekkiruiskutus on yksivaiheinen menetelmä jolla nanohiukkasia voidaan tuottaa aerosoliprosessien kautta. Siinä kuumaan liekkiin syötetään lähtöaineista ja liuotimesta koostuvaa prekursoria, joka höyrystyy. Tästä höyrystä tiivistyy ytimiä, jotka kasvavat edelleen aerosoliprosessien vaikutuksesta. Tällä menetelmällä on mahdollista tuottaa suuria määriä erilaisia nanohiukkasia tai nanohiukkasyhdistelmiä.

Tässä työssä on keskitytty seostamaan nanohiukkasia jalometalleilla. Tätä tarkasteltiin kahden esimerkkitapauksen kautta, joista ensimmäisessä seostetaan alumiinioksidihiukkasia palladiumilla. Perustuen saatujen hiukkasten kykyyn hydrogenoida eteenia etaaniksi tutkittiin alumiinioksidi-palladiumhiukkasten katalyyttistä aktiivisuutta, kun palladiumin osuus hiukkasissa vaihteli 5-50 painoprosentin välillä. Toisessa esimerkkitapauksessa valmistettiin lakattuja, itsepuhdistuvia pintoja käyttämällä titaanidioksidia. Titaanidioksidihiukkasten avulla lakkapinnalle luotiin nanorakenne, joka vaikuttaa veden leviämiseen pinnalla. Lisäksi titaanidioksidi on fotokatalyyttinen materiaali, joka ultraviolettivalolle altistuessaan pystyy hajottamaan orgaanisia aineita. Seostamalla titaanidioksidia 1 mooliprosentilla hopealla haluttiin parantaa pinnan fotokatalyyttisiä ominaisuuksia.

Nsteliekkiruiskutuksella pystyttiin onnistuneesti valmistamaan useammasta aineesta koostuvia hiukkasia. Ensimmäisessä tapauksessa saatiin tuotettua 2-3 nanometriä halkaisijaltaa olevia palladiumhiukkasia jotka tarttuivat suurempien tukihiukkasina toimineiden alumiinioksidihiukkasten pinnalle. Toisessa tapauksessa onnistuttiin seostamaan titaanidioksidihiukkasia hopealla. Hiukkasten tuottomäärien ja koostumuksen kontrolloiminen todettiin suhteellisen helpoksi.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Technology

OSKARI KANGASNIEMI : Doping of Nanosized Aerosol Particles with Noble Metals

Master of Science Thesis, 54 pages

February 2014

Major: Advanced Engineering Physics

Examiner: Prof. Jyrki Mäkelä

Keywords: Liquid flame spray, nanoparticle synthesis, multicomponent particles

The properties of nano-sized particles differ from those of a bulk material and can be made use of in many different ways. Nanoparticles can be used in many applications ranging from pigments to self-cleaning surfaces. It is also possible to produce nanoparticles composed of more than just one material. This way it is possible to combine useful properties of several materials, use one of the materials to suppress some undesired property of another or use a doping agent to amplify the properties of some other material.

Liquid flame spray is a one-step method for producing nanoparticles using aerosol processes. In this method a precursor consisting of a source material and a solvent is fed into a hot flame where the precursor evaporates. Nuclei will condense from this vapour and grow via aerosol processes. This way it is possible to produce large amounts of different types of nanoparticles and compound nanoparticles.

This thesis concentrates on doping nanoparticles with noble metals. This is done by considering two example cases, first of them being doping of aluminium oxide particles with palladium. The catalytic activity of aluminium oxide-palladium particles was investigated based on the capability of these particles to hydrogenate ethene to ethane, when the amount of palladium in the particles varied between 5-50 weight percent. In the second example case lacquered, self-cleaning surfaces were made using titanium dioxide. Titanium dioxide was used to produce a nanostructured surface to affect the wettability of water on the surface. In addition, titanium dioxide is a photocatalytic material and has the ability to decompose organic substances when exposed to ultraviolet radiation. Enhancing the photocatalytic properties of the surface with the addition of 1 mole percent of silver was investigated.

Particles consisting of more than one material were successfully produced using liquid flame spray method. In the first example case palladium particles with diameter of 2-3 nanometres attaching themselves to the surface of the bigger aluminium oxide support particles were produced. In the second case titanium dioxide particles were successfully doped with silver. It was seen that controlling the particle production rate and particle composition was relatively easy.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston Fysiikan laitoksella Aerosolifysiikan laboratoriossa. Työ on tehty liittyen Euroopan Unionin rahoittamaan NANODEVICE-hankkeeseen sekä Maanpuolustuksen tieteellisen neuvottelukunnan rahoittamaan DESSCO-hankkeeseen.

Haluan kiittää diplomi-insinööri Janne Haapasta avusta nesteliekkiruiskun kanssa sekä diplomi-insinööri Juha Harraa avusta aerosolimittausten kanssa. Haluan myös kiittää työni tarkastajaa professori Jyrki Mäkelää hyvästä ohjauksesta sekä mahdollisuudesta työskennellä Aerosolifysiikan laboratoriossa. Kiitokset kuuluvat myös KIT:n tutkija Nicole Neubauerille yhteistyöstä NANODEVICE-projektissa sekä vastaavasti PVTT:n tutkija Miia Luhtalammelle DESSCO-projektin yhteistyöstä sekä TTY:n Pintatieteen laboratoriolle ja tutkija Kimmo Lahtoselle XPS-mittauksista. Suuri kiitos myös kaikille muille tavalla tai toisella tämän diplomityön valmistumista edesauttaneille henkilöille ja Aerosolifysiikan laboratorien väelle.

Lopuksi vielä suuri kiitos kaikille opiskeluvuosieni aikana löytämilleni ystäville, perheelleni henkisestä ja opiskelun aikana silloin tällöin myös rahallisesti tuesta ja tietenkin rakkaalle vaimolleni Cristinalle joka on tukenut minua koko kirjoitusprosessin ajan ja muistuttanut että joskus on syytä tehdä muutakin kuin vain kirjoittaa.

Tampereella 19.2.2014

Oskari Kangasniemi

SISÄLLYS

1. Johdanto	1
2. Nesteliekkiruisku	4
2.1 Nesteliekkiruiskun toiminta	4
2.2 Prosessiparametrit	4
2.2.1 Polttokaasut	5
2.2.2 Prekursori	6
2.3 Hiukkasten kerääminen	7
3. Hiukkasten muodostuminen liekissä	9
3.1 Pisarointi ja haihtuminen	9
3.2 Hiukkasten synty ja kasvu	10
3.2.1 Nukleaatio	11
3.2.2 Koagulaatio ja sintraantuminen	13
3.3 Residuaalihiukkaset	15
3.4 Hiukkasmuodostus usean aineen ollessa läsnä liekissä	16
4. Analyysimenetelmät	19
4.1 Kontaktikulmamittaus	19
4.2 SEM	19
4.3 SMPS	20
4.4 TEM	21
4.5 XPS	21
5. Aluminan seostus palladiumilla	22
5.1 Kokeelliset menetelmät	23
5.2 Tulokset	24
6. Titanian seostus hopealla	32
6.1 Kokeelliset menetelmät	34
6.2 Tulokset	38
7. Yhteenveto	48
Lähteet	51

MERKINNÄT JA LYHENTEET

d^*	Kelvinin halkaisija
d_p	hiukkasen halkaisija
d_s	Sauter-halkaisija
E	diffuusion aktivaatioenergia
k_B	Boltzmannin vakio
K_c	koagulaatiokerroin
K_f	koagulaatiokerroin vapaalla molekyylialueella
M	moolimassa
m	höyryatomin tai -molekyylin massa
N_0	hiukkasten lukumäärä alussa
n	höyryn atomien tai molekyyliden konsentraatio
p	lähtöainehöyryn osapaine
Q_g	kaasun tilavuusvirtaus
Q_l	nesteen tilavuusvirtaus
R	yleinen kaasuvakio
S	kyllästyssuhde
T	lämpötila
V	hiukkasten kokonaistilavuus tilavuusyksikköä kohden
v	neste- ja kaasuvirtausten nopeusero
γ	pintajännitys
η	nesteen viskositeetti
λ	vapaamatka
μ	kaasun viskositeetti
ν	höyryatomin tai -molekyylin tilavuus
ρ	tiheys
ρ_p	hiukkastiheys
τ_c	karakteristinen koagulaatioaika
τ_s	karakteristinen sintraantumisaika

CPC	kondensaatiohiukkaslaskuri (Condensation Particle Counter)
CVD	kemiallinen höyryn depositio (Chemical Vapour Deposition)
DMA	differentiaalinen liikkuvuusanalysaattori (Differential Mobility Analyzer)
FTIR	Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopia (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
ICP-OES	induktiiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer)
IPA	isopropanoli
KIT	Karlsruhen yliopisto (Karlsruhe Institute of Technology)
LFS	nesteliekkiruisku (Liquid Flame Spray)
MATINE	Maanpuolustuksen tieteellinen neuvottelukunta
PVTT	Puolustusvoimien teknillinen tutkimuslaitos
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskooppi (Scanning Electron Microscope)
SMPS	pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija (Scanning Mobility Particle Sizer)
TEM	läpivalaisuelektronimikroskooppi (Transmission Electron Microscope)
TTIP	titaanitetraisopropoksidi
TTY	Tampereen teknillinen yliopisto
XPS	röntgenfotoelektronispektroskooppi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

1. JOHDANTO

Erilaisilla nanohiukkasilla on nykyään useita eri käyttökohteita ja niiden pienen koon takia nanohiukkasten ominaisuudet saattavat poiketa hyvinkin paljon niistä ominaisuuksista, mitä isommalla saman aineen hiukkasella tai bulkkimateriaalilla voisi olla. Esimerkiksi lasinvärjäyksessä nanokokoisten hopeahiukkasten avulla voidaan lasi värjätä keltaiseksi (Gross et al. 1999). Toisaalta pienen hiukkaskoon takia nanohiukkasten avulla voidaan valmistaa funktionaalisia pinnoitteita, jotka ovat kuitenkin niin ohuita etteivät ne vaikuta pinnan ulkonäköön tai heikennä itse pinnan ominaisuuksia, mutta tuottavat kuitenkin muita haluttuja ominaisuuksia.

Keraamisten aineiden nanohiukkasilla on useita käyttökohteita. Titaanidioksidia eli titaniaa on käytetty maaleissa valkoisena pigmenttinä jo pitkään (Pratsinis 1998). Uudempia käyttökohteita ovat esimerkiksi itsepuhdistuvat pinnat ja jäteveden sekä ilman puhdistus titaniananopartikkelien fotokatalyyttisten ominaisuuksien avulla (Fujishima et al. 2000). Sinkkioksidilla on samankaltaisia fotokatalyyttisiä ominaisuuksia (Pawinrat et al. 2009). Aurinkovoiteissa käytetään usein joko titania- tai sinkkioksidipartikkeleita absorboimaan UV-säteilyä (Mitchnick et al. 1999). Piidioksidia eli silikaa käytetään esimerkiksi optisten kuitujen valmistuksessa ja mikroelektroniikassa. Titaniaa, silikaa ja alumiinaa eli alumiinioksidia käytetään myös apuna erilaisissa katalyysiprosesseissa. (Pratsinis 1998) Ceriumoksidia eli ceriaa taas käytetään aktiivisena komponenttina esimerkiksi autojen katalysaattoreissa (Mädler et al. 2002). Piikarbidihhiukkasia voidaan sintrata yhteen kestävien keraamisten osien valmistamiseksi (Huiskens et al. 1999). Myös ei-keraamisilla nanohiukkasilla on useita käyttökohteita. Esimerkkeinä mainittakoon kulta- ja hopeananohiukkaset, joiden plasmoniset ominaisuudet soveltuvat esimerkiksi biokuvantamiseen (Zeng ja Sun 2008). Nanokokoisilla palladiumhiukkasilla on käyttöä muun muassa mikroelektroniikassa (Kodas ja Hampden-Smith 1999).

Mielenkiintoinen uudehko kehityssuunta on useammasta aineesta koostuvat nanohiukkaset. Esimerkiksi edellä mainituilla hopeahiukkasilla on lääketieteeseen soveltuvia plasmonisia ominaisuuksia, mutta toisaalta ne ovat myrkyllisiä soluille. Pinnoittamalla hopeananohiukkasia vielä pienemmillä silikahiukkasilla voidaan luoda hopeahiukkasen päälle kuori, joka ei vaikuta sen hyödyllisiin plasmonisiin ominaisuuksiin, mutta kuitenkin tekee hiukkasesta soluille harmittoman estämällä hopean kontaktin solujen kanssa. (Sotiriou et al. 2010) On myös mahdollista valmistaa rau-

taoksidista ja hopeasta koostuva hybridihiukkanen, jossa rautaoksidin magneettisuus mahdollistaa hiukkasen liikkeen manipuloinnin hopealla saavutettujen ominaisuuksien lisäksi. Silikapinnoitus estää tässäkin hopean haitalliset vaikutukset, mutta myös stabiloi rautaoksidin joka normaalisti hajoaa liuoksessa. (Sotiriou et al. 2011) Titaniahiukkasten ominaisuuksia voidaan muuttaa saostamalla niitä esimerkiksi hopealla, jolla voidaan vaikuttaa nanohiukkasten kokoon, fotokatalyyttisyyteen ja antibakteerisuuteen (Keskinen et al. 2006, 2007), tai raudalla, jonka avulla voidaan tehostaa hiukkasten fotokatalyyttisyyttä näkyvän valon alueella (Litter ja Navío 1996). Myös sinkkioksidin fotokatalyyttisiä ominaisuuksia voidaan tehostaa saostamalla sitä esimerkiksi kullalla (Pawinrat et al. 2009).

Nanohiukkasten tuottamiseksi on olemassa useita erilaisia menetelmiä. Mainittakoon näistä esimerkkeinä sooli-geeli-menetelmä (Wang ja Jing 1999), kemiallinen höyryn depositio (CVD) nanopinnoitteiden valmistamiseksi (Choy 2003), pii tai titaanitetrakloridin hapettaminen liekissä sekä useat liekkireaktorit joissa lähtöainehöyrystä muodostuu hiukkasia (Pratsinis 1998).

Liekkimenetelmistä on tullut suosittuja varsinkin teollisuudessa, sillä nämä suhteellisen yksinkertaiset prosessit ovat edullisia ja helposti säädettävissä sekä tuottomäärien että hiukkasten ominaisuuksien kannalta. Liekkiementelmät mahdollistavat myöskin suuret nanohiukkasten tuotantomäärät. (Stark ja Pratsinis 2002) Lisäksi liekkiprosesseilla voidaan valmistaa suhteellisen helposti monikomponenttihiukkasia (Keskinen et al. 2007). Sinänsä liekkimentelmiä on käytetty jo kauan erilaisten väriaineiden ja jauheiden, kuten hiilimustan valmistamiseksi, mutta funktionaalisten nanohiukkasten tuottaminen on uudempi sovellus (Pratsinis 1998).

Tässä työssä on käytetty erästä tällaista liekkireaktoria. Nesteliekkiruisku (LFS) on Tampereen teknillisellä yliopistolla (TTY) kehitetty laite nanohiukkasten tuottamiseksi. Sen alkuperäinen käyttötarkoitus oli lasinvärjäys (Gross et al. 1999), mutta myöhemmin sille on löydetty myös useita muita sovelluksia, kuten itsepuhdistuvien pintojen valmistaminen (Keskinen et al. 2006) ja kartongin pinnoittaminen sen kastuvuuden muokkaamiseksi (Teisala et al. 2010). Nesteliekkiruiskussa yhdestä tai useamasta lähtöaineesta sekä liuottimesta koostuva prekursori syötetään kuumaan, turbulenttiin liekkiin missä se höyrystyy. Tästä lähtöainehöyrystä muodostuu hiukkasytimiä, jotka edelleen kasvavat erilaisten aerosoliprosessien kautta nanohiukkasiksi. (Tikkanen et al. 1997)

Tässä työssä esitellään nesteliekkiruiskun toimintaperiaate ja sen toimintaan ja hiukkasten syntyyn liekissä vaikuttava teoria sekä prosessiparametrien vaikutus hiukkastuotantoon. Lisäksi tutkitaan tarkemmin tapahtumia liekissä kun prekursori sisältää kahta tai useampaa lähtöainetta ja käydään läpi mahdollisia hiukkaskoostumuksia kun liekissä on läsnä kahta lähtöainetta. Työssä tutkitaan myös tarkemmin kahta esimerkkiä nanohiukkasten aerosoliseostuksesta jalometalleilla. Ensimmäises-

sä tapauksessa on seostettu aluminahiukkasia palladiumilla työturvallisuuteen liittyvän laitteen testaamiseksi. Toisessa tapauksessa on tuotettu hopealla seostettuja titaniananohiukkasia itsepuhdistuvan pinnan tuottamiseksi ja sen fotokatalyyttisten ominaisuuksien tehostamiseksi.

2. NESTELIEKKIRUISKU

Nesteliekkiruisku (LFS) on alunperin lasinvärjäykseen kehitetty menetelmä nanokoisten hiukkasten tuottamiseksi. Nesteliekkiruiskutuksessa nestemäinen, pisaroiksi pirstotettava prekursori syötetään turbulenttiin liekkiin. Prekursori muodostuu haluttujen nanohiukkasten mukaisesti valitusta lähtöaineesta sekä liuottimesta. Jouduttuaan liekkiin lähtöaine höyrystyy ja reagoi muodostaen materiaalia nanohiukkasille. Tästä höyrystä muodostuu aerosoliprosessien kautta nanohiukkasia, jotka voidaan edelleen kerätä halutulla tavalla.

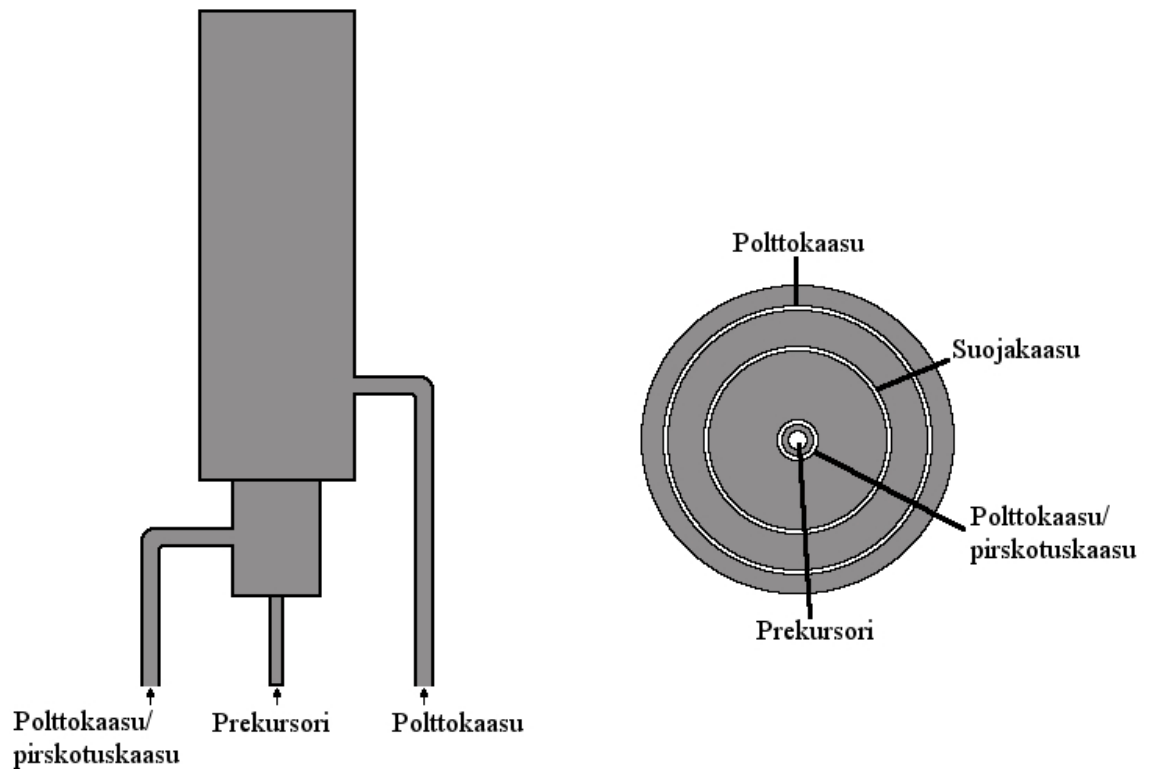
Nesteliekkiruiskutus on suhteellisen yksinkertainen ja helppo tapa tuottaa suuriakin määriä nanohiukkasia. Se on myös melko monipuolinen, sillä useita hiukkasten tuottoon vaikuttavia prosessiparametreja voidaan säätää ja vaihtamalla prekursorin koostumusta voidaan tuottaa monia erilaisia hiukkasia (Mäkelä et al. 2004). Tämän lisäksi myös useammasta eri komponentista koostuvien nanohiukkasten tuottaminen on suhteellisen helppoa (Keskinen et al. 2007).

2.1 Nesteliekkiruiskun toiminta

Kuvassa 2.1 on esitetty nesteliekkiruiskun rakenne. Nesteliekkiruiskussa pyöreän suuttimen keskellä on neula, jota pitkin prekursori syötetään turbulenttiin liekkiin käyttämällä esimerkiksi erillistä säädettävää syöttölaitetta. Prekursorin syöttöön käytettävän neulan ympärillä on rengasmainen kanava polttokaasun syöttämiseksi. Tämä kaasu toimii samalla myös prekursorin pirstotuskaasuna. Ulompana suuttimen kehällä on toinen rengasmainen kanava, jota käytetään toisen polttokaasun syöttämiseen. Näiden kahden kanavan välillä saattaa mallista riippuen olla vielä kolmas rengasmainen kanava suojakaasua varten. Tämä kolmas kaasu on tavallisesti typpeä ja sen tarkoituksena on pitää liekki irti suuttimen päästä. (Tikkanen et al. 1997; Aromaa 2006)

2.2 Prosessiparametrit

Nesteliekkiruiskutuksessa tuotettujen nanohiukkasten lukumäärää ja ominaisuuksia voidaan säätää lähinnä polttokaasujen syötön sekä prekursorin syötön ja koostumuksen avulla. Syötettyjen polttokaasujen ominaisuuksilla ja tilavuusvirroilla voidaan vaikuttaa liekin kokoon, prekursorin pirstotukseen ja lähtöaineen määrään



Kuva 2.1: Nesteliekkiruisku sivulta ja ylhäältä. Oikeanpuoleiseen kuvaan on piirretty kanava myös mahdollista suojakaasua varten

liekissä. Myös sekä prekursorin syöttönopeus että konsentraatio vaikuttavat lähtöaineen määrään liekissä. Lisäksi prekursorin muut ominaisuudet, kuten viskositeetti ja pintajännitys, vaikuttavat prosessiin.

2.2.1 Polttokaasut

Polttokaasujen tilavuusvirroilla voidaan vaikuttaa sekä liekin kokoon että prekursorin pisarakokoon. Kun kaasujen tilavuusvirtoja kasvatetaan, turbulentin liekin tapauksessa samalla kasvaa myös liekin koko, lämpötila ja myös liekin kuumimman alueen koko (Aromaa et al. 2007). Tilavuusvirtoja ei kuitenkaan voi kasvattaa loputtomiin, sillä liian suuret tai liian pienet kaasujen tilavuusvirrat voivat estää palamisen kokonaan. Pienillä tilavuusvirroilla on mahdollista saada hyvinkin suuri liekki, mutta se ei ole turbulentti. Kun tilavuusvirtoja kasvatetaan jonkin raja-arvon yli, liekki muuttuu turbulentiksi jolloin sen lämpötila kasvaa entisestään. (Aromaa 2006) Toisaalta taas tilavuusvirtojen kasvattaminen vaikuttaa käänteisesti lähtöaineen suhteelliseen pitoisuuteen liekissä ja tätä kautta aiheuttaa pienempiä nanohiukkasia.

Kaasuista toinen toimii myös pirskotuskaasuna. Tämän kaasun tilavuusvirralla on vaikutusta myöskin prekursorin pisarakokoon liekissä ja siten prekursorin höyrystymiseen. Prekursorin pisarointi perustuu pirskotuskaasun suureen nopeuteen prekur-

sorin syöttönopeuden suhteen. Kaasun tilavuusvirran kasvaessa myös kaasun nopeus kasvaa, mikä johtaa pienempiin pisarakokoihin ja suurempaan pisaroiden lukumäärään. Pienemmät pisarat taas höyrystyvät helpommin liekissä mikä helpottaa nanohiukkasten muodostumista. (Tikkanen et al. 1997; Heine ja Pratsinis 2005) Polttokaasujen tilavuusvirtojen kasvattaminen siis toisaalta pienentää lähtöaineen määrää liekissä, mutta toisaalta edesauttaa nanohiukkasmuodostusta liekin korkeamman lämpötilan ja prekursorin pienemmän pisarakoon takia (Aromaa et al. 2007).

Nsteliekkiruiskutuksessa polttokaasuina voidaan käyttää useita eri yhdistelmiä. Esimerkiksi metaania ja asetyleenia voidaan käyttää palavina kaasuina (Tikkanen et al. 1997; Heine ja Pratsinis 2005). Usein käytetään kuitenkin vetyä ja happea, sillä näiden palamistuotteena saadaan vain vettä. Kaasujen valinnalla on vaikutusta myös liekin lämpötilaan ja vety-happi-liekin tapauksessa tämä on havaittu hyvin korkeaksi. Turbulentin vety-happi-liekin tapauksessa lämpötila voi olla jopa lähes 3000°C. Näistä kaasuista vety toimii yleensä myös pirskotuskaasuna, sillä sen avulla prekursori saadaan pirskotettua pienemmiksi pisaroiksi kuin käyttämällä happea. (Tikkanen et al. 1997)

2.2.2 Prekursori

Prekursori muodostuu liuottimesta ja siihen liuenneesta lähtöaineesta. Liuottimen valinta vaikuttaa sekä pirskotuksessa syntyvien pisaroiden kokoon että lähtöaineen määrään liekissä. Liuottimeksi valitaan usein aine, jolla on suhteellisen matala kiehumislämpötila, sillä näin voidaan varmistaa että käytännössä kaikki liuotinaine höyrystyy liekissä välittömästi ja jäljelle jää vain kuivahiukkasia. Normaalisti käytetäänkin vettä tai jotakin alkoholia. Toisaalta liuottimen pintajännitys ja viskositeetti vaikuttavat pirskotuksessa syntyvien pisaroiden kokoon ja tätä kautta myös höyrystymiseen ja nanohiukkasten muodostumiseen (Tikkanen et al. 1997). Lisäksi lähtöaineen määrää liekissä rajoittaa se, miten paljon kyseistä lähtöainetta liuottimeen saadaan liukenemaan.

Tärkeimmät lähtöaineen määrään liekissä vaikuttavat tekijät ovat lähtöaineen konsentraatio prekursorissa sekä prekursorin syöttönopeus. Molempien suureiden kasvattaminen kasvattaa myös lähtöaineen määrää liekissä ja vaikuttaa näin syntyvien nanohiukkasten kokoon. Suurempi määrä lähtöainetta liekissä johtaa suurempien hiukkasten muodostumiseen (Mäkelä et al. 2004). Syöttönopeuden kasvattaminen aiheuttaa myös kuumemman liekin, sillä myös liuottimen määrä liekissä kasvaa.

2.3 Hiukkasten kerääminen

Nsteliekkiruiskulla tuotetut hiukkaset voidaan kerätä joko suoraan liekistä tai josakin kohtaa liekin jälkeen. Tuotetut hiukkaset voidaan deposoida suoraan liekistä tai heti sen jälkeen jollekin pinnalle. Tämä voi olla jonkinlainen näytteenottopinta tai pinnoitettava pinta. Toisaalta hiukkaset voidaan kerätä liekin jälkeen jonkinlaisella näytteenottoputkella ja siirtää toisaalle esimerkiksi nanohiukkasten määrän tai kokojakauman mittaamiseksi.

Kun hiukkasia deposoidaan pinnalle, viedään kyseinen pinta lähelle liekin loppupäätä tai jopa liekkiin. Pintaan osuvat hiukkaset jäävät siihen kiinni adheesiovoimien vaikutuksesta. Näistä adheesiovoimista tärkeimpiä ovat van der Waalsin voima sekä pinnalle usein adsorboituneen nesteen pintajännityksen aiheuttama voima, mutta myös elektrostaattiset voimat saattavat vaikuttaa hiukkasiin. (Hinds 1982)

Jos pinta viedään tarpeeksi lähelle poltinta, ei nukleoitumista ja koagulaatiota ole ehtinyt vielä tapahtua. Tällöin puhutaan kemiallisesta höyryn depositiosta (CVD). Siinä pinnalle deposoituu höyrystä molekyylejä nanohiukkasten sijaan, ja mahdolliset reaktiot tapahtuvat vasta pinnalla tai sen läheisyydessä sen sijaan että hiukkaset muodostuisivat jo liekissä. (Choy 2003) Pinnalla molekyylit muodostavat diffuusion vaikutuksesta saarekkeitä, joita voidaan pitää hiukkasina. Pitämällä pintaa pidemmän aikaa tai useamman kerran liekissä, saarekkeet kasvavat uusien molekyyliden diffuusion vaikutuksesta. Jos pinta viedään tarpeeksi kuumaan osaan liekkiä, on siis mahdollista kerätä pinnalle kaasufaasissa olevia hiukkasia, jolloin nanohiukkasmuodostus tapahtuisi vasta pinnalla. (Mäkelä et al. 2006)

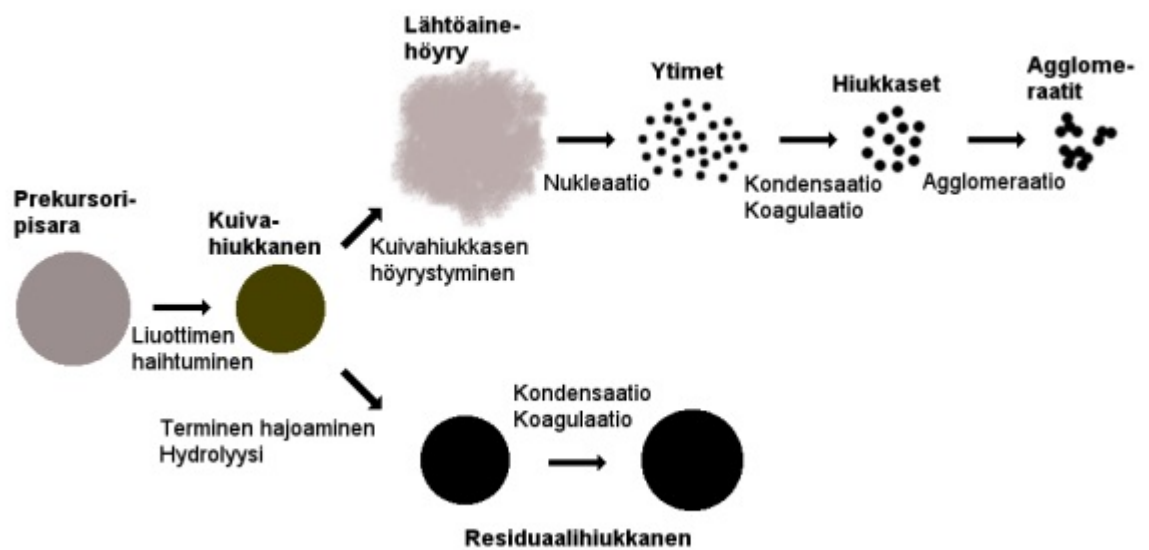
Tuotettuja hiukkasia voidaan myös kerätä jonkinlaisella näytteenottoputkella. Liekin jälkeen näyteaerosolista voidaan imeä näytteenottoputken avulla hiukkasia esimerkiksi erilaisiin mittausräpäleihin aerosolin karakterisoinniseksi. Toisaalta hiukkasia voidaan kerätä esimerkiksi jonkinlaiselle suodattimelle johtamalla näytteenottoputken imemä aerosolivirtaus sen läpi. Näin saadaan tavallisesti edustava otos aerosolista. Suurin osa tuotetuista hiukkasista menee kuitenkin hukkaan. Liekin jälkeen aerosolihiukkaset leviävät laajalle alueelle ja suurin osa niistä kulkee näytteenottoputken pään ohi. (Aromaa 2006)

Jos halutaan saada suurempi määrä hiukkasia talteen, voidaan näytteenottoputki asettaa liekin suuntaisesti ja niin, että liekki tulee putken sisälle. Nyt suurempi osa hiukkasista saadaan kerättyä, mutta toisaalta hiukkaset joutuvat suljettuun tilaan, jossa ne kasvavat suuremmiksi kuin normaaleissa olosuhteissa joissa aerosoli pääsee laimenemaan. Näytteenottoputki myös kuumenee huomattavasti, joten sitä joudutaan jäähdyttämään jollakin tavalla. Tämä taas aiheuttaa putkeen huomattavan lämpötilagradientin joka ajaa hiukkasia kohti putken seinämiä, sillä lämpötila putken reunoilla on huomattavasti putken keskikohtaa alhaisempi. Kun hiukkasia

kerätään näytteenottoputken kautta tämä aiheuttaa huomattavia hiukcashäviöitä. Toisaalta liekkiä voidaan polttaa jäähdytetyssä putkessa ylösalaisin, jolloin liekin sammuttua putken seinämiltä voidaan yksinkertaisesti raaputtaa nanohiukkaset irti. Ongelmana tässä on se, että liekissä syntyy usein myös vettä, joka tiivistyy näytteenottoputken seinämiin ja valuessaan alaspäin irrottaa hiukkasia. Myös tätä voidaan kuitenkin käyttää hyväksi keräämällä valuva vesi tarteeseen ja haihduttamalla se, jolloin jäljelle jää vain tuotetut nanohiukkaset. (Aromaa 2006)

3. HIUKKASTEN MUODOSTUMINEN LIEKISSÄ

Nanohiukkaset syntyvät liekissä aerosoliprosessien kautta sen jälkeen kun pisaroidun prekursorin liuotin ja lähtöaine höyrystyvät. Turbulentissa liekissä liuotin höyrystyy jättäen jälkeensä lähtöaineen muodostaman kuivahiukkasen. Liekin kuumuudessa myös kuivahiukkanen höyrystyy muodostaen lähtöainehöyryä. Kun lähtöainehöyry saavuttaa ylikylläisen tilan, alkaa siitä tiivistyä ytimiä. Nämä ytimet kasvavat edelleen kondensaation ja koagulaation vaikutuksesta muodostaen nanohiukkasia. Toisaalta voi olla, että osa kuivahiukkasista ei ehdi höyrystyä liekissä lainkaan ja näistä syntyy residuaalihiukkasia. Hiukkasten synty liekissä on esitetty kuvassa 3.1.



Kuva 3.1: Hiukkasmuodostus nesteliekkiruiskumenetelmällä kun prekursori on pirstotettu liekkiin.

3.1 Pisarointi ja haihtuminen

Kuten aiemmin on mainittu, toinen polttokaasuista tulee syöttöneulaa ympäröivästä kaasukanavasta. Tämä kaasu toimii sekä poltto- että pirstotuskaasuna prekursorin suhteen suuren virtausnopeutensa ansiosta. Pirstotus tai pisarointi vaikuttaa liekissä tapahtuviin prosesseihin, sillä pisaroiden höyrystymistehokkuus riippuu pisaroiden

koosta. Pienempi pisara höyrystyy helpommin kuin suurempi.

Pisaroinnin tehokkuutta voidaan arvioida käyttämällä pinta-alapainotettua keskihalkaisijaa eli Sauter-halkaisijaa. Kapean suuttimen tapauksessa Sauter-halkaisijalle d_S on Nukiyaman ja Tanasawan mukaan kokeellisesti määritetty yhtälö

$$d_s = \frac{585}{v} \left(\frac{\gamma}{\rho} \right)^{0,5} + 597 \left(\frac{\eta}{\sqrt{\gamma\rho}} \right)^{0,45} \left(\frac{Q_l}{Q_g} \right)^{1,5}, \quad (3.1)$$

joka antaa Sauter-halkaisijan mikrometreissä. v on neste- ja kaasuvirtauksien nopeusero (cm/s), γ nesteen pintajännitys (10^{-3} n/m), ρ nesteen tiheys (g/cm³), η nesteen viskositeetti (10^{-1} Pa · s) ja Q_l sekä Q_g nesteen ja kaasun tilavuusvirtaukset. (Perry ja Green 1997) Yhtälöä tarkastelemalla nähdään, että Sauter-halkaisija on kääntäen verrannollinen virtausten nopeuseroon ja riippuu lisäksi nesteen viskositeetista ja sekä nesteen tiheydestä. Yhtälö ei kuitenkaan ota huomioon pirstotuskaasun tiheyden vaikutusta pisarakokoon. Nesteliekkiruiskun tapauksessa yhtälö 3.1 tarkoittaa käytännössä sitä, että pirstotuskaasun virtausnopeutta muuttamalla voidaan muuttaa myös pisarakokoa. Prekursorin virtausnopeus ei juuri vaikuta pisarakokoon, sillä se on huomattavasti pienempi kuin pirstotuskaasun virtausnopeus.

Yhtälön 3.1 on havaittu kuvaavan melko hyvin nesteliekkiruiskussa pirstotettavien pisaroiden kokoa (Tikkanen et al. 1997). Toisaalta myöhemmin on myös saatu tuloksia, joiden mukaan nesteliekkiruiskussa syntyvät pisarat ovat pienempiä kuin mitä tämä malli ennustaa, mutta tämä johtunee erilaisista mittausmenetelmistä ja myöskin nesteliekkiruiskun hiukan muuttuneesta suunnittelusta (Aromaa 2006).

Pisaroinnin jälkeen pisarasta haihtuu liuotinaine lähes välittömästi kuumassa liekissä. Liuottimena käytetään tavallisesti vettä tai jotakin alkoholia, koska niiden kiehumispisteet ovat matalat. Prekursorin kuivahiukkasen kiehumislämpötila on tavallisesti selkeästi liuottimen kiehumislämpötilaa korkeampi, joten voidaan ajatella liuottimen höyrystyvän välittömästi jättäen jälkeensä vain kuivahiukkasen. Kuumas liekissä myös tämä kuivahiukkanen joko höyrystyy muodostaen lähtöainehöyryä tai hajoaa joko termisesti tai hydrolyysin vaikutuksesta muodostaen residuaalihiukkasen. Todellisuudessa sekä liuottimen että lähtöaineen höyrystymistä tapahtuu samaan aikaan, mutta liuottimen kohdalla höyrystymisen pitäisi olla selkeästi nopeampaa kun oletetaan että lähtöaineella on selvästi korkeampi kiehumispiste.

3.2 Hiukkasten synty ja kasvu

Höyrystymisen jälkeen nesteliekkiruiskutuksessa lähtöainehöyrystä alkaa muodostua hiukkasia tiettyjen aerosoliprosessien kautta. Oikeissa olosuhteissa höyrystä alkaa nukleoitua ytimiä, jotka kasvavat stabiileiksi hiukkasiksi kondensaation vaikutuksesta. Koagulaatio kasvattaa hiukkaskokoja entisestään ja sintraantuminen se-

kä agglomeraatio vaikuttavat syntyneiden hiukkasten morfologiaan. Seuraavassa on käyty tarkemmin läpi näitä hiukkasmuodostukseen liittyviä prosesseja.

3.2.1 Nukleaatio

Nukleaatio on hiukkasen syntyyn johtava prosessi. Kaasufaasissa tämä tarkoittaa sitä, että kaasun atomit tai molekyylit kerääntyvät yhteen ja muodostavat nestemäisen tai kiinteän hiukkasen. Nukleaatio voidaan jakaa fysikaaliseen ja kemialliseen nukleatioon. Kemiallisessa nukleaatiossa hiukkaset syntyvät kemiallisten reaktioiden kautta, kun taas fysikaalisessa nukleaatiossa voidaan ajatella jo muodostuneiden hiukkasten kerääntyvän yhteen muodostaen isomman hiukkasen joka on edelleen samaa ainetta. Todellisuudessa tässäkin muodostuu uusia kemiallisia sidoksia, joten jollakin tavalla myös tätä prosessia voidaan pitää kemiallisena. (Kodas ja Hampden-Smith 1999) Tässä työssä keskitytään fysikaaliseen nukleatioon, jossa lähtöainehöyryn atomit tai molekyylit ovat jo samaa ainetta tai aineita kuin prosessissa syntyvät hiukkaset.

Toinen tapa luokitella nukleatiota on homogeeninen ja heterogeeninen nukleatio. Homogeenisessa nukleaatiossa prosessiin ei liity mitään vieraita aineita, vaan nukleatio tapahtuu lähtöainehöyryn atomien tai molekyylien kesken. Heterogeenisessä nukleaatiossa taas vaaditaan vieraan aineen, yleensä jonkin hiukkasen, läsnäolo, jonka päälle lähtöainehöyryn atomit tai molekyylit kerääntyvät. Nämä voidaan edelleen jakaa homomolekulaariseen ja heteromolekulaariseen nukleatioon. Homogeenisessa homomolekulaarisessa nukleaatiossa yhden aineen atomit tai molekyylit muodostavat hiukkasia ilman vierasta ainetta. Homogeenisessa heteromolekulaarisessa nukleaatiossa lähtöainehöyryssä on kahta tai useampaa eri ainetta jotka muodostavat hiukkasia, mutta prosessiin ei tässäkään tapauksessa liity mitään vierasta ainetta. Heterogeenisessa homomolekulaarisessa nukleaatiossa lähtöainehöyry koostuu yhdestä aineesta, mutta nukleatioon vaaditaan jonkin vieraan pinnan tai hiukkasen läsnäolo. Heterogeenisessa heteromolekulaarisessa nukleaatiossa lähtöainehöyry koostuu kahdesta tai useammasta aineesta ja nukleatioon tarvitaan vieraan aineen läsnäolo. (Kodas ja Hampden-Smith 1999)

Jotta nukleoituminen voisi alkaa, pitää olosuhteiden olla sille suotuisat. Lähtöainehöyryn atomit tai molekyylit törmäilevät toisiinsa ja saattavat takertua yhteen klustereiksi van der Waalsin voimien vaikutuksesta. Nämä klusterit kuitenkin hajoavat myös nopeasti ellei kaasua ole ylikylläisessä tilassa. Ylikylläisestä kaasusta alkaa tiivistyä hiukkasia, sillä vaikka myös tässä tapauksessa hiukkasista irtoaa atomeja tai molekyyliä ja useimmat hiukkaset eivät ole termodynaamisesti stabiileja, tarpeeksi

isot ovat. Hiukkasten stabiiliudelle saadaan ehto Kelvinin yhtälöstä

$$d^* = \frac{4\gamma M}{\rho R T \ln S} , \quad (3.2)$$

missä d^* on Kelvinin halkaisija, γ aineen pintajännitys, M moolimassa, ρ aineen tiheys, R yleinen kaasuvakio, T lämpötila ja S kyllästyssuhde eli aineen höyryn osapaineen suhde saman aineen kylläisen höyryn paineeseen. Stabiilin klusterin halkaisijan on siis oltava suurempi kuin Kelvinin halkaisija. (Kodas ja Hampden-Smith 1999)

Yhtälöstä 3.2 nähdään myös, että kyllästyssuhteen on oltava suurempi kuin 1 eli aineen höyryn osapaineen tulee olla kylläisen höyryn painetta suurempi jotta klusteri voisi kasvaa. Tällainen ylikyllästystila voidaan saada aikaan joko viilentämällä höyryä, jolloin kylläisen höyryn paine laskee, tai kemiallisten reaktioiden kautta (Kodas ja Hampden-Smith 1999).

Homogeenisen nukleaation tapauksessa stabiilien hiukkasten muodostumisnopeudelle voidaan hiukkaskoon ollessa tarpeeksi suuri kirjoittaa

$$I = \left(\frac{p}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \right) \left(\frac{2\nu\gamma^{1/2}}{(k_B T)^{1/2}} \right) n \exp \left(\frac{-16\pi\nu^2\gamma^3}{3(k_B T)^3(\ln S)^2} \right) . \quad (3.3)$$

Tässä yhtälössä p on lähtöainehöyryn osapaine, m höyryatomin tai -molekyylin massa, k_B Boltzmannin vakio, T lämpötila, ν höyryatomin tai -molekyylin tilavuus, γ aineen pintajännitys ja n atomien tai molekyyliden konsentraatio. Yhtälöstä nähdään miten voimakas vaikutus kyllästyssuhteella on hiukkasten muodostumisnopeuteen. (Kodas ja Hampden-Smith 1999)

Hiukkasten nukleaatiota voi rajoittaa joko klustereihin vaikuttava haihtuminen ja tiivistyminen tai kaasun hiukkasten törmäily keskenään. Kun kaasussa syntyneet klusterit eivät ole termodynaamisesti stabiileja, kaasusta tiivistyy atomeja tai molekyylejä klustereihin, mutta samanaikaisesti klustereista myös haihtuu ainetta. Suurin osa näistä klustereista haihtuu, mutta osa pystyy kasvamaan Kelvinin halkaisijaa d^* suuremmiksi. Näistä hiukkasista tulee termodynaamisesti stabiileja ja ne jatkavat kasvuaan. Kuten yhtälöstä 3.3 nähtiin, stabiilien hiukkasten muodostusnopeuteen vaikuttaa vahvasti kyllästyssuhde S . Tilannetta voidaan ajatella niin, että kyllästyssuhteen kasvaessa Kelvinin halkaisija pienenee jolloin stabiilien hiukkasten muodostuminen helpottuu. Hiukkasten kasvua ja muodostumista siis rajoittaa se, miten nopeasti haihtumista ja tiivistymistä tapahtuu ja miten moni hiukkasytimistä saavuttaa tarpeeksi suuren koon.

Tarpeeksi suurilla ylikyllästystiloilla päästään tilanteeseen, jossa Kelvinin halkaisija onkin selvästi kaasun atomien tai molekyyliden halkaisijaa pienempi. Tässä tapauksessa kaasun yksittäisiä atomeja tai molekyylejä voidaan pitää stabiileina

hiukkasina jo itsessään. Hiukkasten törmäillessä toisiinsa ja muodostaessa klustereita haihtumista ei tapahdu ja klusterien syntyä ja kasvua rajoittaa vain se, millä tahdilla kaasussa olevat hiukkaset törmäilevät toisiinsa.

3.2.2 Koagulaatio ja sintraantuminen

Nukleaation jälkeen hiukkaset jatkavat törmäilyä keskenään, takertuvat yhteen ja muodostavat uusia suurempia hiukkasia eli koaguloituvat. Koagulaatiossa hiukkasen määrä vähenee, mutta niiden kokonaismassa kuitenkin säilyy. Koagulaatiota voi tapahtua esimerkiksi sähköisten tai gravitaatiovoimien vaikutuksesta. Nesteliekiruiskutuksessa tapahtuu pääasiassa termistä koagulaatiota, jossa hiukkasten törmäily toisiinsa johtuu kaasun hiukkasten termisestä liikkeestä eli Brownin liikkeestä.

Törmätessään toisiinsa hiukkaset voivat joko sulautua yhteen kokonaan tai osittain, jolloin puhutaan sintraantumisesta. Toisaalta jos hiukkaset vain takertuvat toisiinsa muuttamatta muotoaan puhutaan agglomeraatiosta. Nämä vaikuttavat hiukkasen lopulliseen muotoon.

Sintraantumisessa yhteen törmänneen hiukkaset siis alkavat sulautua yhteen. Tämä johtuu siitä, että hiukkasella on nyt suurempi pinta-ala kuin massaltaan samalla täysin pallomaisella hiukkasella. Pintajännitys pyrkii pienentämään tätä pintaylijäämää ja ajamaan hiukkasta pallomaista muotoa kohti. Toisaalta toisiinsa törmänneiden hiukkasten välille syntyy näiden välille ikään kuin kaula, jonka suuri kaarevuussäde myöskin ajaa sintraantumista. Sintraantumismekanismeja on useita, kuten viskoosi virtaus, haihtumis-tiivistymis reaktio ja kiinteän aineen diffuusio. Näistä viimeinen voidaan edelleen jakaa esimerkiksi pintadiffuusioon, raerajan diffuusioon ja hiladiffuusion. Sintraantumisen aikana yksi tai useampi näistä mekanismeista saat-
taa olla tärkeä ja vaikuttaa sintraantumisen nopeuteen. (Friedlander ja Wu 1994; Kodas ja Hampden-Smith 1999; Windeler et al. 1997)

Koagulaatio- ja sintraantumisprosessien nopeudet yhdessä määräävät sen, millainen morfologia syntyvillä hiukkasilla on. Koagulaation tapauksessa prosessin nopeutta voidaan kuvata vertaamalla hiukkasten reaktorissa viettämää aikaa siihen, kuinka kauan kestää ennen kuin huomattava määrä hiukkasia on törmännyt toisiinsa. Tämä tehdään määrittämällä karakteristinen koagulaatioaika τ_c , eli aerosolin hiukkaspopulaation puoliintumisaika koagulaation vaikutuksesta. Kun hiukkasten halkaisija d_p on paljon suurempi kuin niiden vapaamatka λ , eli hiukkasten keskimäärin kulkema matka ennen törmäystä, ollaan jatkumoalueella ja karakteristinen koagulaatioaika voidaan laskea kaavasta

$$\tau_c = \frac{1}{2K_c N_0} . \quad (3.4)$$

Tässä N_0 on hiukkasten lukumäärä alussa ja K_c koagulaatiokerroin. Jatkumoalueella

koagulaatiokertoimelle saadaan yhtälöksi

$$K_c = \frac{2k_B T}{3\mu} , \quad (3.5)$$

missä k_B on Boltzmannin vakio, T lämpötila ja μ kaasun viskositeetti. Jatkumoalueella voidaan hiukkasia ajatella olevan tiheässä, joten törmäyksiäkin sattuu paljon.

Jos hiukkasten vapaamatka on paljon suurempi kuin hiukkasten halkaisija, eli $d_p \ll \lambda$, ollaan vapaalla molekyylialueella ja karakteristinen koagulaatioaika on

$$\tau_c = \frac{1}{\left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/6} K_f N_0^{5/6}} . \quad (3.6)$$

Tässä V on hiukkasten kokonaistilavuus tilavuusyksikköä kohden (cm^3/cm^3) ja K_f koagulaatiokerroin vapaalla molekyylialueella. Nyt koagulaatiokertoimen yhtälöksi saadaan

$$K_f = \sqrt{\frac{6k_B T}{\rho_p}} , \quad (3.7)$$

missä ρ_p on hiukkastiheys. Vapaalla molekyylialueella hiukkasten voidaan ajatella törmäilevän vain harvakseltaan. Koska nesteliekkiruiskussa lämpötilat ovat normaalia suuria ja hiukkaset ovat pieniä, hiukkasten vapaamatka on suuri niiden kokoon nähden ja ollaan vapaalla molekyylialueella. (Kodas ja Hampden-Smith 1999)

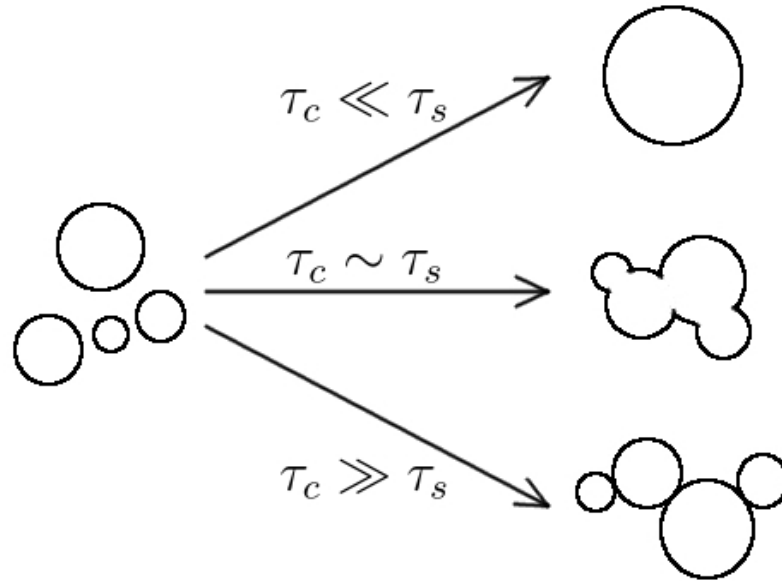
Kuten aiemmin on todettu, sintraantumismekanismia on useita. Sintraantumisnopeus riippuukin siitä, mikä mekanismi kulloinkin vaikuttaa prosessissa. Karakteristinen sintraantumisaika voidaan määrittellä sinä aikana mikä kuluu, kun agglomeraatin pintaylijäämä pallomaiseen saman massaiseen hiukkaseen nähden pienenee 63%. Yleisesti voidaan kirjoittaa

$$\tau_s = A d_p^m \exp\left(\frac{E}{RT}\right) , \quad (3.8)$$

missä d_p on hiukkasen halkaisija ennen sintraantumista ja R yleinen kaasuvakio. Loput yhtälön suureista riippuvat sintraantumismekanismista ja materiaalista. A on jokin vakio, E diffuusion aktivaatioenergia ja m sintraantumismekanismista riippuva parametri. (Kodas ja Hampden-Smith 1999)

Kun karakteristinen koagulaatioaika on paljon karakteristista sintraantumisaikaa pienempi, eli koagulaatio tapahtuu paljon sintraantumista nopeammin, syntyy agglomeraatteja. Sintraantumista ei ehdi tapahtua merkittävästi ennen kuin hiukkaseen jo törmää uusia hiukkasia. Jos taas karakteristinen koagulaatioaika on paljon karakteristista sintraantumisaikaa suurempi, ehtii hiukkanen sintraantua pallomaiseksi ennen seuraavaa törmäystä ja näin ollen syntyy pallomaisia hiukkasia. Näiden

kahden karakterisen ajan nopeudet määrittävät sen syntykö prosessissa täysin tai osittain sintraantuneita hiukkasia vai agglomeraatteja. Tämä on esitetty kuvassa 3.2. (Kodas ja Hampden-Smith 1999)



Kuva 3.2: Karakteristisen koagulaatioajan τ_c ja karakteristisen sintraantumisaian τ_s vaikutus liekissä syntyvien hiukkasten morfologiaan.

Nesteliekkiruiskussa tapahtuu sekä sintraantumista että agglomeraatioita. Liekin kuumimmissa osissa lähes jokaisen materiaalin pitäisi kokea ainakin jonkinasteista sintraantumista. Kun hiukkaset taas poistuvat liekin kuumimmilta alueilta, sintraantuminen vähenee ja alkaa muodostua agglomeraatteja. Se, kuinka paljon agglomeraatioita ja sintraantumista tapahtuu riippuu hiukkasmateriaalin ominaisuuksista, liekin lämpötilasta ja hiukkasten liekin eri osissa viettämästä ajasta.

3.3 Residuaalihiukkaset

Kaikki lähtöaine ei välttämättä höyrysty liekissä, vaan jää höyryyn nanohiukkasia isompina residuaalihiukkasina. Nämä hiukkaset voivat syntyä termisen hajoamisen tai hydrolyysin takia suoraan kuivahiukkasesta. Liekissä on aina hiukkasia, jotka eivät kulje liekin kuumimman alueen läpi ja onkin mahdollista, että nämä hiukkaset eivät ehdi höyrystyä, vaan hajoavat termisesti. Toisaalta liekissä oleva polttokaasujen palamistuotteena syntyvä tai mahdollisesti jo prekursorin sisältämä vesi saattavat aiheuttaa kuivahiukkasen hydrolyysin residuaalihiukkaseksi. (Aromaa 2006)

Residuaalihiukkaset ovat nanosynteesissä useimmiten, joskaan ei aina, ei-toivottuja tuotteita. Huomattavasti nanohiukkasia suuremmat residuaalihiukkaset vähentävät materiaalia halutuilta aerosoliprosesseilta ja lisäksi myös ne kasvavat kondensaation ja koagulaation vaikutuksesta, vieden lisää materiaalia nanohiukkasilta. Suuri määrä residuaalihiukkasia aiheuttaa sekä siis lukumäärältään että kooltaan pienemmän

nanohiukkaspopulaation.

3.4 Hiukkasmuodostus usean aineen ollessa läsnä liekissä

Aiemmin esitelty hiukkasmuodostusmekanismi pätevät myös, kun prekursoriin on liuotettu useampaa kuin yhtä lähtöainetta. Lähtöaineet haihtuvat, alkavat muodostaa ytimiä, kasvavat koagulaation vaikutuksesta ja törmäilevät toisiinsa muodostaen hiukkasia (Ehrman et al. 1998). Lisäksi aivan kuten vain yhden aineen ollessa läsnä liekissä, ainakin kahden komponentin systeemin hiukkaskoot riippuvat lähinnä liekkiin syötettyjen lähtöaineiden määrästä (Keskinen et al. 2004).

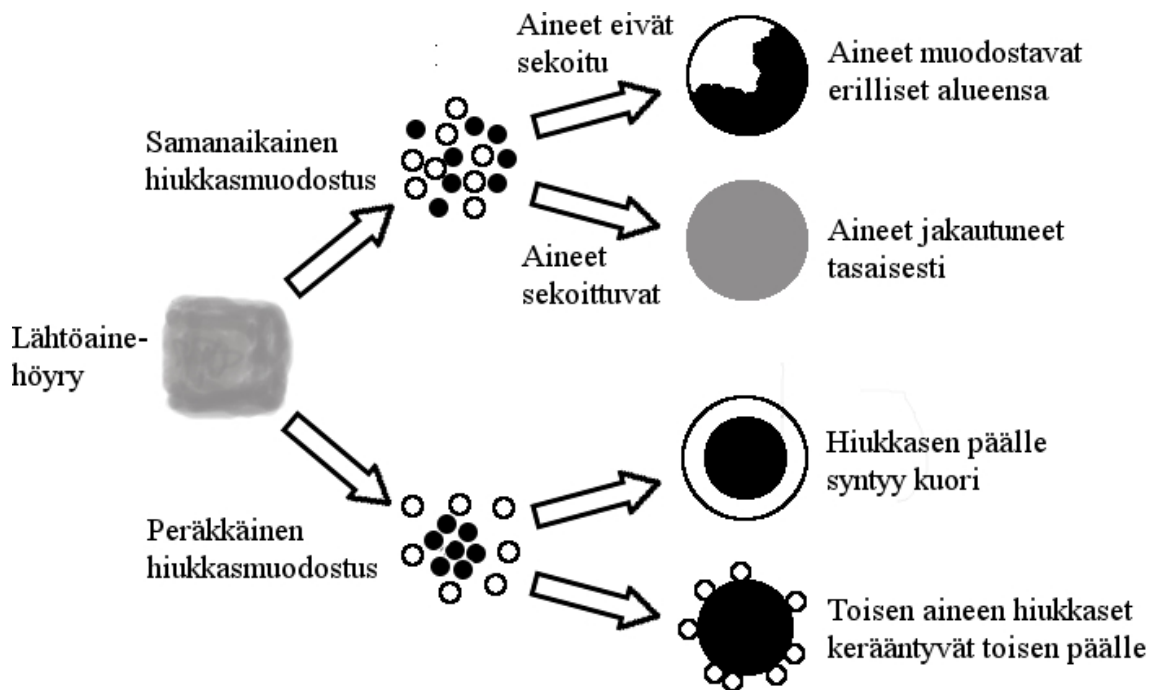
Usean lähtöaineen ollessa läsnä liekissä aerosoliprosessien seurauksena voi muodostua eri tyyppisiä hiukkasia tai hiukkassysteemejä lähtöaineiden kemiallisista ja termodynaamisista ominaisuuksista riippuen. Liekissä saattaa syntyä kahden eri aineen hiukkasia, jotka muodostavat yhdessä hiukkassysteemin. Tästä voi seurata molempien aineiden yhdessä muodostama agglomeraatti, tai toisen aineen hiukkaset saattavat kerääntyä toisen pinnalle mikäli ne ovat selvästi pienempiä. Liekissä voi syntyä myös monikomponenttahiukkasia, jos molemmat lähtöaineista eivät ala muodostaa omia hiukkasiaan. Tuloksena voi olla toisesta aineesta koostuva isompi hiukkanen, jonka ympärille toinen aineista on muodostanut ohuen kuoren kondensaation seurauksena. Toisaalta nämä kaksi ainetta voivat sekoittua täysin, jolloin molemmat ovat jakautuneet tasaisesti läpi koko hiukkasen, tai osittain, jolloin hiukkasen sisälle muodostoo alueita joissa on läsnä vain yhtä prosessiin osallistunutta ainetta.

Kahden tai useamman aineen ollessa läsnä liekissä, lopullisten hiukkasten koostumus riippuu vahvasti näiden aineiden hiukkasten muodostumisnopeuksista. Tähän vaikuttavat sekä lähtöaineiden höyrystymisnopeudet, että niiden nukleatio- ja koagulaationopeudet. Kuumassa liekissä lähtöaineiden voidaan olettaa höyrystyvän välittömästi. (Jensen et al. 2000) Yhtälöstä 3.3 nähtiin, miten stabiilien hiukkasten muodostumisnopeus riippuu kyllästyssuhteesta ja sitä kautta höyrynpaineista. Niinpä aineiden termodynaamiset ominaisuudet vaikuttavat liekissä tapahtuvaan hiukkasmuodostukseen. Tämän lisäksi esimerkiksi liekin lämpötila ja hiukkasten liekissä viettämä aika vaikuttavat lopputulokseen. (Hung ja Katz 1992)

Liekissä tapahtuva nukleatio ja koagulaatio voi olla joko samanaikaista tai ainakin lähes samanaikaista. Kun liekissä on kahta eri ainetta joiden nukleatio- ja koagulaationopeudet ovat lähellä toisiaan, molemmat alkavat siis nukleoitua ja kasvaa lähes samaan aikaan. Nämä hiukkasytimet kerääntyvät yhteen muodostaen näistä kahdesta aineesta koostuvan komposiittihiukkasen. Aineiden keskinäisestä sekoittuvuudesta riippuen tästä voi syntyä hiukkasia, joissa molemmat aineet ovat jakautuneet tasaisesti läpi koko hiukkasen, tai hiukkasia joissa eri aineet muodostavat omat alueensa hiukkasen sisällä.

Kun erot lähtöaineiden höyrynpaineissa ovat tarpeeksi suuret, toinen aineista al-

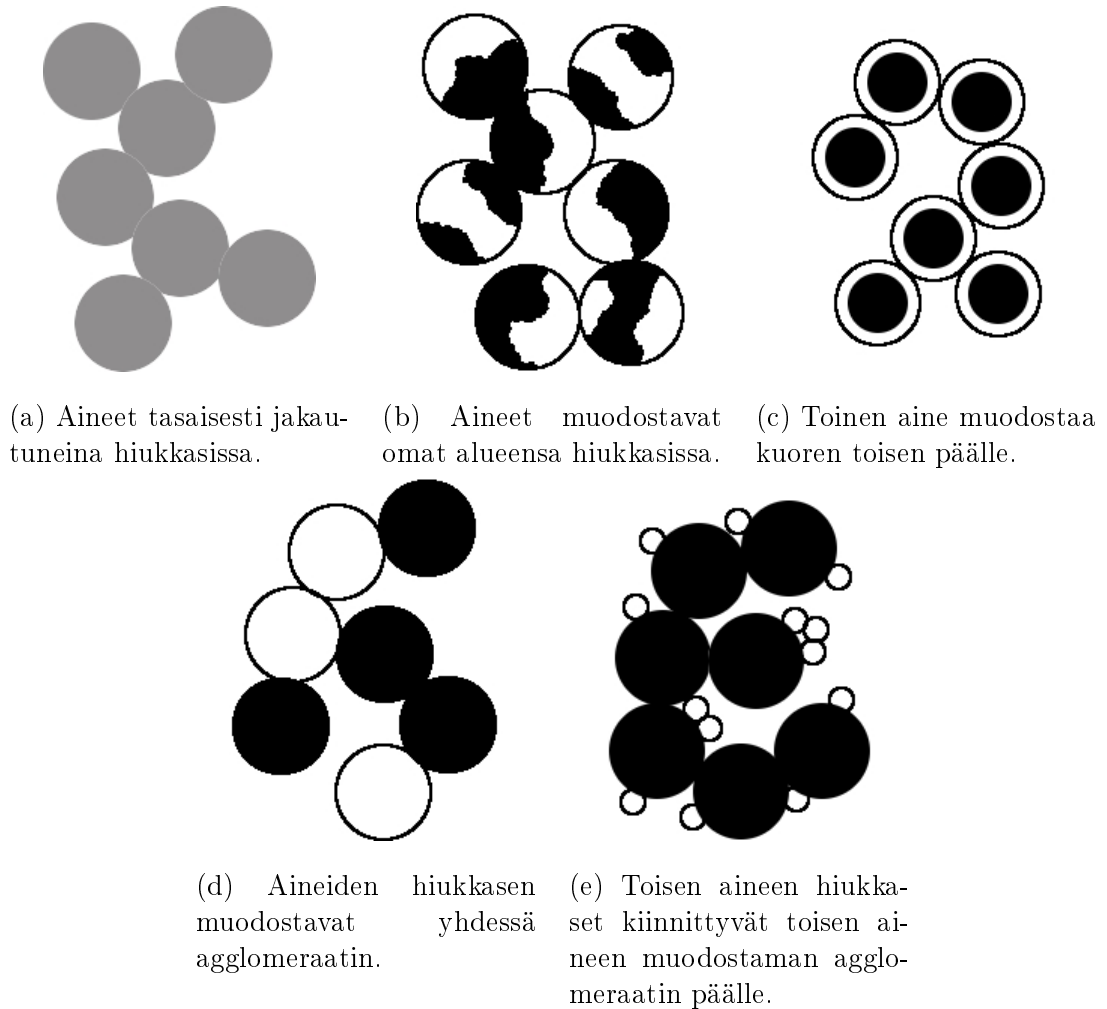
kaa muodostaa hiukkasia ennen toista. Myöhemmin nukleoituva materiaali saattaa kondensoitua suoraan jo muodostuneiden hiukkasten pinnalle, jolloin näiden päälle syntyy ikään kuin kuori. Myös tällaisessa hiukkasessa aineet saattavat edelleen sekoittua tasaisesti keskenään jos ne ovat sekoittuvia. Toisaalta myöhemmin nukleoituva aine saattaa muodostaa ensin hiukkasia, jotka sitten kiinnittyvät aiemmin muodostuneiden hiukkasten pinnalle erillisinä hiukkasina tai hiukkassaarekkeina. Kuvassa 3.3 on esitetty mahdollisia kahden aineen muodostamia hiukkasmuotoja.



Kuva 3.3: Mahdollisia kahden aineen liekissä muodostamia hiukkasia.

Myös useamman aineen systeemissä tapahtuu agglomeraatiota. Agglomeraatit saattavat muodostua edellä esitetyn kaltaisista yhdistelmähiukkasista. Toisaalta on myöskin mahdollista, että liekissä läsnäolevat aineet muodostavat omia agglomeraattejaan sekoittumatta keskenään. Jos molemmat aineet alkavat muodostaa omia hiukkasiaan voi lopputuloksena olla myöskin agglomeraatteja, joissa hiukkasia on sekaisin. Kuvassa 3.4 on esitetty joitakin näistä vaihtoehdoista.

Tässä työssä tarkasteltujen tapausten ja aineiden kanssa muodostuu erillisiä hiukkasia jotka muodostavat hiukkasysteemejä. Kun prekursoriin on liuotettu titaniaa ja hopeaa, liekissä muodostuu hopeahiukkasia jotka tarttuvat titaniahiukkasten tai -agglomeraattien pinnalle. Samoin käy kun lähtöaineet ovat aluminaa ja palladiumia. Palladiumhiukkaset tarttuvat suurempien alumiinihiukkasten pinnalle. Hopean ja palladiumin lisäksi ainakin kulta ja platina muodostavat omia hiukkasiaan jotka sitten kiinnittyvät isomman hiukkasen pinnalle kun niillä saostetaan jotakin keraamista ainetta (Pawinrat et al. 2009). Toisaalta taas esimerkiksi titania ja piidioksidi



Kuva 3.4: Liekissä mahdollisesti syntyviä hiukkasysteemejä kahden aineen ollessa läsnä.

eli silika muodostavat komposiittihiukkasen (Ehrman et al. 1998).

Taulukkoon 3.1 on kirjattu myöhemmin tässä työssä käytettävien aineiden kiehumispisteitä. Aluminalla, titanialla sekä palladiumilla on niin korkeat kiehumispisteet, että ne eivät välttämättä ole liekissä edes kaasuna. Voidaankin ajatella että ne alkavat muodostaa ytimiä välittömästi ja jo muutama yhteen kiinnittynyt atomi tai molekyyli täyttää yhtälön 3.2 ehdon. Hopean kiehumispiste on vety-happi-liekin maksimilämpötilojen alapuolella. Niinpä kun titaanidioksidia seostetaan hopealla, muodostuu ensin titaniahiukkasia ja hiukan myöhemmin hopeahiukkasia.

Materiaali	Kiehumispiste (°C)
Alumiinioksidi	2977
Palladium	2963
Titaanidioksidi	noin 3000
Hopea	2162

Taulukko 3.1: Myöhemmin työssä käytettävien aineiden kiehumispisteet (Lide 2008).

4. ANALYYSIMENETELMÄT

Tässä osiossa käydään läpi analyysimenetelmiä, joita on käytetty hiukkasten tutkimiseen myöhemmin esiteltävissä esimerkkitapauksissa. Hiukkasista on tutkittu niiden hiukkaskonsentraatioita liekillä tuotettaessa, hiukkasten kokoa ja morfologiaa sekä eri alkuaineden määriä hiukkasissa tai pinnalla jolle ne on deposoitu. Lisäksi on tutkittu tuotettujen pintojen tai hiukkasten funktionaalisuutta.

4.1 Kontaktikulmamittaus

Kontaktikulmamittauksilla voidaan tarkastella jonkin nesteen leviämistä pinnalla. Nestepisaran käyttäytymiseen vaikuttavat nesteen ja pinnan välinen pinta-energia sekä pinnan mahdolliset mikro- ja nanorakenteet. Pinnalle asetettu nestepisara voi levitä pinnalle täysin, pysyä lähellä pallomaista muotoaan tai löytää tasapainoasemansa jostakin tältä väliltä. Kontaktikulmamittauksissa mitataan pisaran leviämistä tarkastelemalla pinnan ja pisaran muodostamaa kulmaa siinä pisteessä, missä pinta ja pisaran reuna kohtaavat. Kulmat määritetään niin, että täydellisesti pinnalle levinneen pisaran ja pinnan välinen kulma on 0° , kun taas täydellisesti pallomaisen muotonsa pitävän pisaran ja pinnan välinen kulma olisi 180° . Näitä kontaktikulmia voidaan mitata tätä tarkoitusta varten tehdyllä laitteistolla, johon kuuluu syöttölaitteisto, moottoroitu näyttteenpidike, suurinopeuksinen kamera sekä ohjelmisto saadun datan käsittelyyn. Syöttölaitteistoon voidaan johtaa erilaisia nesteitä ja sen avulla kontrolloidaan pinnalle asetetun nestepisaran kokoa. Moottoroidun näyttteenpidikkeen ansiosta näytettä voidaan liikuttaa mittauksen aikana, mikä mahdollistaa usean pisaran asettamisen pinnalle halutuille etäisyyksille toisistaan. Pisaran toisella puolella on taustavalo ja toisella kamera, joka voi ottaa useita kuvia halutuilla aikaväleillä. Laitteistoon kuuluva ohjelmisto määrittää kuvien perusteella nestepisaran ja pinnan välisen kulman.

4.2 SEM

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM) on eräs monista elektronien havaitsemiseen perustuvista mikroskopian muodoista, jolla voidaan kuvantaa tutkittavan pinnan pinnanmuotoja. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi perustuu näytteestä irtoavien tai heijastuvien elektronien havaitsemiseen. Pintaan kohdistetaan elektronisuihku, joka

vuorovaikuttaa pinnan kanssa, jolloin pinnasta voi irrota sekundäärisiä elektroneja tai pintaan törmäävä hiukkanen voi kimmota takaisin. Takaisin kimmonneiden tai sironneiden elektronien mittaaminen mahdollistaa pinnan kemiallisesti erilaisien osien erottamisen toisistaan, sillä takaisinsironta riippuu vahvasti atomien järjestysluvuista. Sekundääristen elektronien avulla taas saadaan muodostettua kuva pinnanmuodoista, sillä elektronisuihkun ja pinnan välinen kulma vaikuttaa havaittavien sekundääristen elektronien määrään. SEM-kuvan tuottamiseksi elektronisuihkua siirretään jatkuvasti niin, että mahdollisimman monesta pinnan pisteestä saadaan kerättyä tietoa. Koska näytettä pommitetaan jatkuvasti elektroneilla, tulee pinnan olla johtava jotta pystytään välttämään sähkövarauksen kertyminen. Siksi jotkin pinnat täytyy pinnoittaa jollakin johtavalla materiaalilla, kuten esimerkiksi kullalla.

4.3 SMPS

Pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija (SMPS) on laite, jolla voidaan mitata hiukkasten kokojakaumaa. Se luokittelee hiukkasia niiden liikkuvuushalkaisijan mukaan. Liikkuvuushalkaisija tarkoittaa sellaisen täysin pallomaisen hiukkasen halkaisijaa, jonka liikkuvuus on sama kuin mitattavan hiukkasen. SMPS:n muodostavat differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite (DMA) ja kondensaatiohiukkaslaskuri (CPC). (Wang ja Flagan 1990)

DMA:ssa on kaksi sisäkkäistä samankeskistä sylinteriä, joiden välillä on sähkökenttä. Mitattavat varatut hiukkaset syötetään sisään ulommassa sylinterissä olevasta aukosta. Sylinterien välissä kulkee ilmavirta joka liikuttaa hiukkasia sylinterien akselien suuntaisesti. Toisaalta sylinterien välinen sähkökenttä liikuttaa hiukkasia sylinterien akselia vastaan kohtisuoraan. Hiukkaset törmäävät sisemmän sylinterin seinään eri kohdilla riippuen siitä, miten nopeasti ne ajautuvat kohti sylinterin seinämää. Sisemmässä sylinterissä on pieni aukko, joka päästää lävitseen sillä kohtaa sylinteriin törmäävät hiukkaset. Se siis päästää lävitseen vain hiukkaset, joilla on tietty liikkuvuus. (Wang ja Flagan 1990)

DMA:n sylinterien välistä jännitettä voidaan muuttaa, jolloin myös läpi päässeiden hiukkasten liikkuvuus on erilainen. Niinpä jännitettä muuttamalla DMA:n avulla voidaan luokitella hiukkasia niiden liikkuvuushalkaisijan mukaan. DMA:n läpi päässeet hiukkaset lasketaan optisesti käyttämällä CPC:tä. Näin voidaan laskea hiukkasten lukumäärä kullekin jännitteelle. Muuttamalla DMA:n jännitettä jollakin välillä voidaan mitata hiukkasten määrää jännitteen funktiona. Jännite puolestaan voidaan muuntaa hiukkasten liikkuvuushalkaisijaksi, jolloin saadaan hiukkasten kokojakauma. (Wang ja Flagan 1990)

4.4 TEM

Läpivalaisuelektronimikroskooppi (TEM) mahdollistaa hiukkasten koon ja morfologian tutkimisen elektronimikroskopian avulla. Se perustuu elektronisuihkun kohdistamiseen ohueen näytteeseen. Näyte tulee asettaa erilliselle alustalle, joka on normaalisti jonkinlainen kupari- tai nikkeliverkko joka on pinnoitettu hiilellä. Elektronisuihkun elektronit vuorovaikuttavat, eli lähinnä siroavat ja absorboituvat, näytteen atomien kanssa ja analysoimalla elektronisuihkua näytteen toisella puolella saadaan näytettä esittävä kuva. Tavallisesti mitataan elektronisäteen intensiteettiä eri kohdissa ennen ja jälkeen näytteen. Alueet joissa ei ole näytehiukkasia näkyvät saadussa kuvassa valkeina koska lähes kaikki elektronit menevät tästä läpi. Näytteen hiukkas-
set päästävät elektroneja lävitseen eri määriä riippuen hiukkasten koostumuksesta ja näytteen paksuudesta sillä kohdalla. Mitä suurempi alkuaineen järjestysluku, sitä vähemmän se päästää hiukkasia lävitseen. Kuvassa eri aineet siis näkyvät tummina kohtina joiden tummuus riippuu siitä, mitä ainetta ja kuinka paksultti hiukkasessa on. Tämä menetelmä mahdollistaa paljon optisia menetelmiä paremman resoluution, sillä elektronien de Broglien aallonpituus on paljon pienempi kuin optisissa mikroskoopeissa käytetyn säteilyn aallonpituus.

4.5 XPS

Röntgenfotoelektronispektroskopia (XPS) on menetelmä jolla saadaan tietoa jonkin pinnan ja pintakerrosten alkuaine-koostumuksesta sekä pinnan alkuaineiden kemiallisista tiloista. Tutkittavaan pintaan kohdistetaan röntgensäde, jonka energia tunnetaan. Röntgensäteet tunkeutuvat näytteen pintakerrokseen, jossa ne voivat virittää jonkin pintakerroksen atomin elektronin. Viritetty elektorni voi karata aineesta ja tämän emittoituneen elektronin kineettinen energia voidaan mitata. Vertaamalla elektronin kineettistä energiaa röntgensäteilyn sille luovuttavamaan energiaan voidaan määrittää sen alkuperäinen sidosenergia, joka taas riippuu siitä, minkä alkuaineen atomista elektroni on peräisin. Mittaamalla eri energioilla emittoituvien elektronien intensiteettejä, saadaan pinnan XPS-spektri. Kukin alkuaine tuottaa sille tyypillisen joukon piikkejä spektriin, sillä elektroni voi emittoitua useammalta kuin yhdeltä kuorelta. Vertaamalla saatua spektriä alkuaineiden tunnettuihin spektreihin voidaan määrittää pinnan kemiallinen koostumus. Jos spektriä tutkitaan vielä tarkemmin, voidaan saada selville alkuaineiden kemialliset tilat. Atomien sidokset muiden atomien kanssa muuttavat hiukan elektronien sidosenergioita. Nämä pienet siirtymät spektrissä mahdollistavat kemiallisten tilojen määrittämisen. (Woodruff ja Delchar 1994)

5. ALUMINAN SEOSTUS PALLADIUMILLA

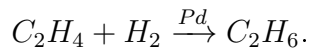
Nanohiukkasilla on monia hyödyllisiä käyttökohteita, mutta niillä on joskus myös terveydelle haitallisia ominaisuuksia. Nanokokoluokan hiukkaset kulkeutuvat helposti ihmisten elimistöön hengitysilman mukana ja siellä ne saattavat aiheuttaa terveyshaittoja. Niinpä on tarpeen monitoroida nanohiukkasten määrää esimerkiksi työpaikalla, jossa nanokokoisia hiukkasia syntyy tai tuotetaan. Työpaikalla syntyvien nanohiukkasten konsentraation mittaamista vaikeuttaa niiden sekoittuminen ilman kanssa. Lisäksi tuotetut tai syntyneet hiukkaset voivat myös kiinnittyä ilmassa jo oleviin hiukkasiin, jolloin niiden vaikutus koko hiukkaspopulaation kokojakamasta katoaa, eikä mitattavien nanohiukkasten todellisesta konsentraatiosta saada tarkkaa kuvaa.

Eräs keino näiden ongelmien poistamiseksi on mitata hiukkasten konsentraation sijaan niiden katalyyttisiä ominaisuuksia. Tämä ei tietenkään onnistu kaikilla hiukkasilla, mutta katalyyttisesti aktiivisten hiukkasten määrää voidaan arvioida käyttäen hyödyksi niiden katalysoimia reaktioita. Samalla ilman ei-katalyyttisten taustahiukkasten vaikutus häviää hiukkaskonsentraatiosta. Katalyyttisiä hiukkasia voidaan mitata joko sellaisenaan ilmasta, tai jollekin ei-katalyyttiselle tukirakenteelle deposoituna. Euroopan Unionin rahoittamassa NANODEVICE-hankkeessa on kehitetty muuan muassa tällaisia katalyyttisyyteen perustuvia hiukkasten mittaamenetelmiä. Eräs katalyyttinen ja teollisuudessa usein esiintyvä aine on palladium. Tässä työssä on tutkittu palladiumhiukkasten konsentraation katalyysiin perustuvaa mittaamista, kun palladiumhiukkaset on deposoitu suurempien mutta edelleen nanokokoisien alumiinioksidi- eli aluminahiukkasten pinnalle. Alumina itsessään ei ole katalyyttisesti aktiivinen aine, joten sillä ei pitäisi olla vaikutusta saatuihin tuloksiin.

Palladiumin katalyyttisyyttä voidaan mitata käyttämällä hyväksi sen kykyä toimia katalyyttinä kun eteeni hydrogenoituu etaaniksi. Määrittämällä eteeniä sisältävän näytekaasun koostumus katalyysin jälkeen voidaan arvioida kuinka paljon palladiumia on ollut perustuen etaanin määrään. Hydrogenointiin vaikuttaa palladiumin konsentraation lisäksi palladiumin primäärihiukkasten koko, joilla on havaittu olevan vaikutusta sen katalyyttisyyteen. (Binder et al. 2009)

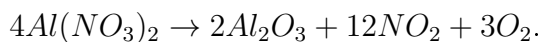
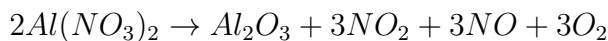
5.1 Kokeelliset menetelmät

Palladiumin katalyyttistä aktiivisuutta tutkittiin deposoimalla hiukkasia, jotka tässä tapauksessa olivat isomman aluminahiukkasen pinnalle deposoituneita palladiumhiukkasia, lasikuitusuodattimelle. Palladiumin katalysoima eteenin hydrogenointi etaaniksi noudattaa seuraavaa reaktioyhtälöä:

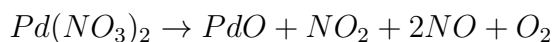


Kun hiukkasia on deposoitu haluttu määrä, lopetetaan niiden kerääminen suodattimelle. Eteenin hydrogenoitumisen tutkimiseksi käytettiin esisekoitettua kaasua, josta 10 tilavuusprosenttia oli vetyä, 10 tilavuusprosenttia eteeniä ja loput 80 tilavuusprosenttia typpeä. Tätä kaasua johdetaan suodattimelle, jossa eteeni hydrogenoituu etaaniksi edellä mainitulla tavalla. Käyttämällä Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopiaa (FTIR) voitiin määrittää suodattimen toisella puolella olevat kaasukomponentit ja niiden määrät. Näiden perusteella voidaan määrittää kuinka suuri osa eteenistä on muuttunut etaaniksi ja siitä edelleen suodattimelle kerätyn näytteen katalyyttinen aktiivisuus. Karlsruhen yliopistolla (Karlsruhe Institute of Technology, KIT) on palladiumin mittaamiseksi rakennettu laitteisto, johon kuului edellä kuvattun kaltainen näytteenottolaitteista, lasikuitusuodatin (Machery-Nagel) sekä FTIR (Bruker Vector 22).

Tutkitut nanohiukkaset tuotettiin nesteliekkiruiskun avulla. Lähtöaineina käytettiin alumiininitraatti nonahydraattia $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ja palladiumnitraatti hydraattia $Pd(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ liuotettuina veteen. Liekissä vesi höyrystyy, jättäen jäljelle metallinitraatit $Al(NO_3)_3$ ja $Pd(NO_3)_2$. Alumiininitraatille mahdolliset reaktiot liekissä ovat seuraavat:



Palladiumnitraatti taas hajoaa noudattaen reaktiota:



Korkeissa lämpötiloissa palladiumoksidi hajoaa edelleen palladiumiksi:



Alumina-palladiumhiukkasia valmistettiin eri parametreilla niin, että palladiumin määrää prekursorissa kasvatettiin, mutta samalla näytteenottoaikaa lyhennettiin. Näin suodattimelle saatiin kerättyä aina massaltaan samanlainen määrä palladiumia. Taulukossa 5.1 on esitetty hiukkasten tuottamiseksi käytetyt parametrit. Tämän lisäksi palladiumin massaprocentin ollessa 10% aluminan massasta mitattiin katalyyttistä aktiivisuutta eri ajanhetkillä 2 minuuttiin asti. Näin pystyttiin tutkimaan palladiumin määrän vaikutusta näytteen katalyyttisyyteen.

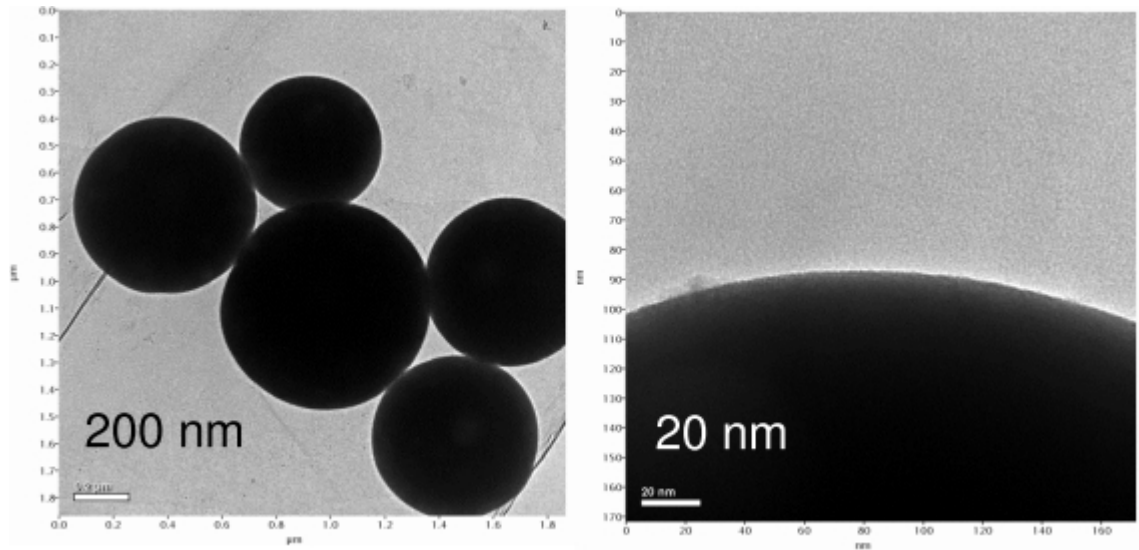
Palladiumin painoprosentti	Näytteenottoaika (s)	Syöttönopeus (ml/min)	Poltto kaasujen tilavuusvirtaukset (H_2/O_2)
5	100	4	40/20
7,5	67	4	40/20
10	50	4	40/20
20	25	4	40/20
30	17	4	40/20
50	10	4	40/20

Taulukko 5.1: Palladiumilla seostettujen aluminahiukkasten valmistamiseen käytetyt parametrit. Palladiumin painoprosentti on laskettu palladiumin osuudesta nesteliekkiruiskussa syntyvissä hiukkasissa.

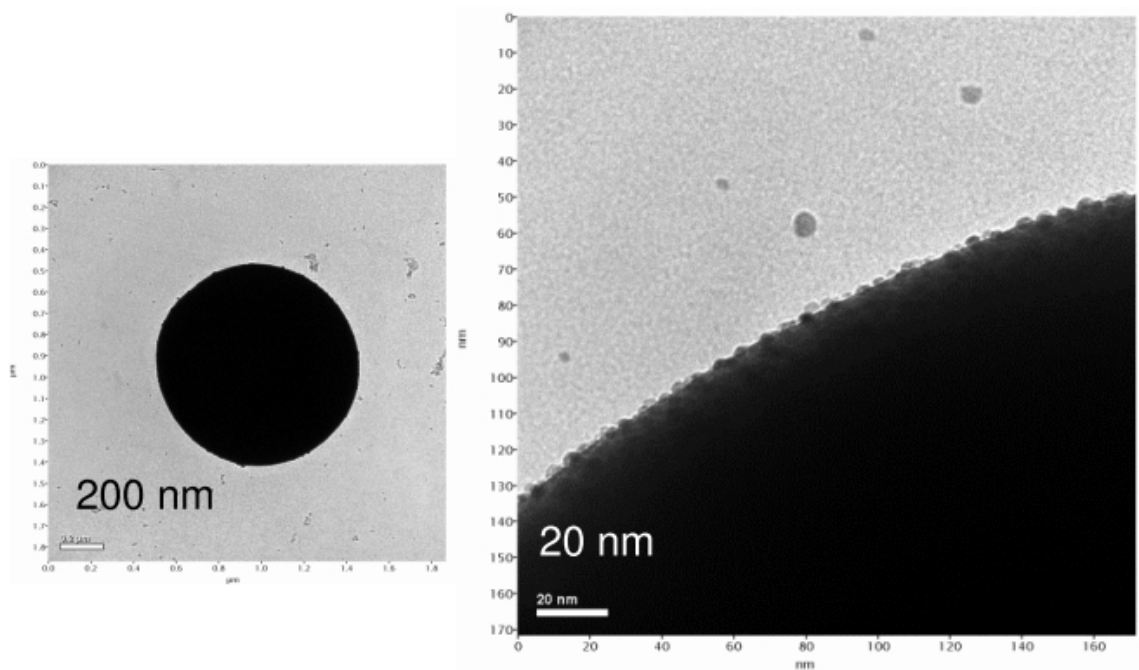
Nesteliekkiruiskulla tuotetut hiukkaset kerättiin näytteenottoputkella lasikuitusuodattimelle. Näytteenottoputken ja liekin välille asetettiin s-muotoinen putki, jonka sisällä oli metallinen verkko keräämässä liekin jälkeen mahdollisesti jäljellä olevia vesipisaroita. Näytteiden katalyyttisyyden lisäksi tutkittiin niiden morfologiaa TEM:llä. Kuvat 5.1 ja 5.2 esittävät TEM-kuvia hiukkasista kun prekursori sisältää vain alumiininitraatti nonahydraattia sekä kun prekursorissa on lisäksi palladiuminitraatti hydraattia niin, että syntyneistä hiukkasista 10 painoprosenttia on palladiumia. Kuten kuvista nähdään, paljon pienemmät palladiumhiukkaset tarttuvat aluminahiukkasten pintaan. Nesteliekkiruiskussa syntyi myös runsaasti palladiumhiukkasia jotka eivät tarttuneet aluminahiukkasten pintaan, vaan muodostivat agglomeraattihiukkasia.

5.2 Tulokset

Tuotettujen hiukkasten halkaisijat määritettiin KIT:ssä TEM-kuvien (Philips CM12) avulla. Kuten kuvista 5.1 ja 5.2 nähdään, aluminahiukkasten halkaisijat olivat useita satoja nanometrejä. Taulukkoon 5.2 on kirjattu TEM-kuvista määritetyt palladiumagglomeraattien primäärihiukkasten halkaisijat sekä aluminahiukkasen pinnalle tarttuneiden palladiumhiukkasten halkaisijat. Kuva 5.3 esittää tämän datan perusteella piirrettyä kuvaajaa hiukkaskoosta palladiumin massaprocentin funktiona.



Kuva 5.1: TEM-kuvia nesteliekkiruiskulla tuotetuista aluminahiukkasista. Karlsruhe Institute of Technology.



Kuva 5.2: TEM-kuvia nesteliekkiruiskulla tuotetuista alumina- ja palladiumhiukkasista. Kuvasta nähdään miten huomattavasti aluminahiukkasta pienemmät palladiumhiukkaset tarttuvat aluminan pinnalle. Toisaalta aluminahiukkasen ympärillä voidaan nähdä runsaasti palladiumagglomeraatteja. Karlsruhe Institute of Technology.

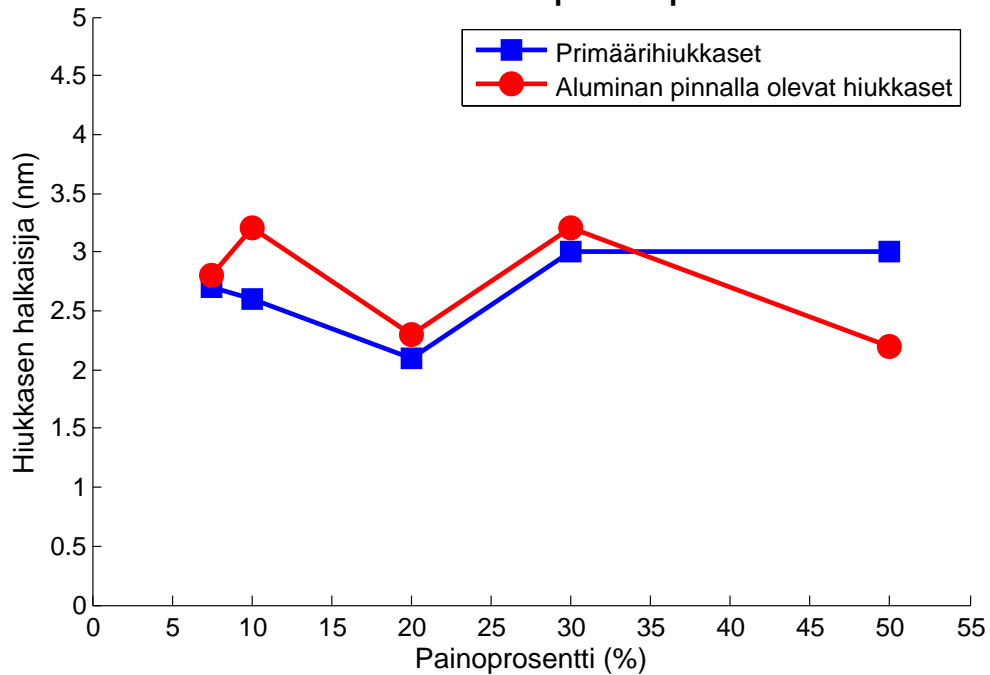
Primäärihiukkasten koko näyttää siis pysyvän muutaman nanometrin kokoluokassa vaikka palladiumin määrää prekursorissa kasvatetaan huomattavasti. Tämä on ristiriidassa sen kanssa mitä teoriaosuudessa on sanottu, sillä lähtöaineen määrän kasvaessa liekissä myös muodostuvien nanohiukkasten koon pitäisi kasvaa. Agglo-

meraattien kohdalla hiukkaskoon voidaan ajatella kasvavan hiukan kun palladiumin määrä kasvaa, joten ehkä alumihiukkaset estävät pinnalle tarttuneiden palladiumhiukkasten kasvun. Toisaalta palladiumin osuus prekursorissa kasvatetaan niin suureksi, että agglomeraattien primäärihiukkasten olettaisi kasvavan selkeästi suuremmiksi kuin nyt käy.

Palladiumin painoprosentti	Primäärihiukkasen koko (nm)	Alumina-hiukkasen pinnalla olevan hiukkasen koko (nm)
5	Ei pystytty määrittämään	Ei pystytty määrittämään
7,5	2,7	2,8
10	2,6	3,2
20	2,1	2,3
30	3,0	3,2
50	3,0	2,2

Taulukko 5.2: Palladiumhiukkasten koot eri palladiumin painoprosenteilla. Primäärihiukkasten koko on laskettu nesteliekkiruiskussa syntyvistä agglomeraateista.

Palladiumhiukkasten koko painoprosentin funktiona

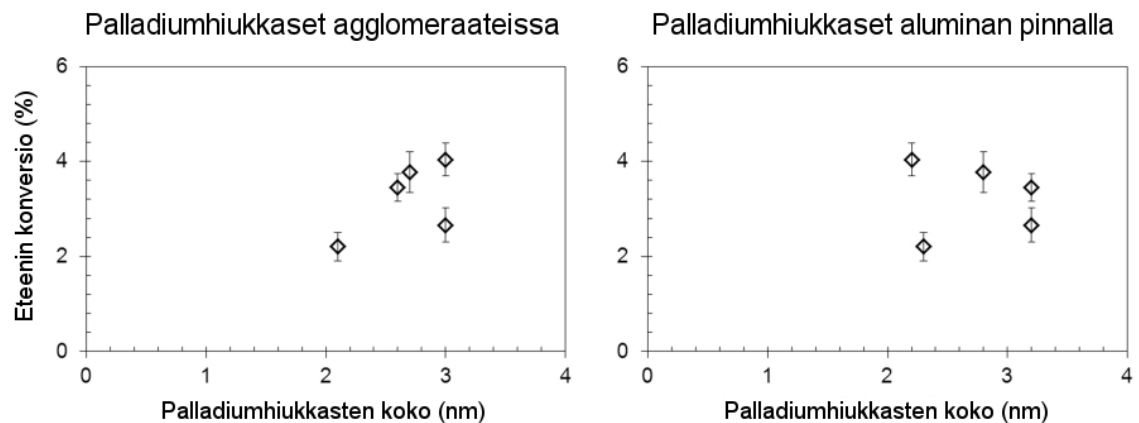


Kuva 5.3: Pd-hiukkasten koot painoprosentin funktiona agglomeraattien primäärihiukkasille sekä aluminan pintaan tarttuneille hiukkasille.

Mittauksissa käytetyllä laitteistolla pystyttiin eteenin hydrogenointiin perustuen mittaamaan suodattimelle jääneen palladiumin aktiivisuutta. Kuten edellä on mainittu, aerosolinäytteen keräämiseen suodattimelle käytettiin palladiumin eri painoprosenteilla erilaisia keräysaikoja niin, että suodattimelle saatiin aina sama määrä

palladiumia. Suodattimelle kerättiin myös pelkkää aluminaa ilman palladiumia jotta pystyttiin varmistamaan se, ettei alumina vaikuta katalyyysireaktioon. Puhtaan aluminan tapauksessa havaittiin hiekkosignaali joka on otettu huomioon palladiumin katalyyttisyyttä käsiteltäessä. Alkuaineanalyysissä aluminahiukkasista löytyi pieniä määriä useita alkuaineita kuten nikkeliä, rautaa, kuparia ja kromia. Nämä alkuainejäämät voivat hyvinkin selittää aluminahiukkasten heikon mutta havaittavissa olevan katalyyttisyyden.

Kuvassa 5.4 on esitetty edellä määritetyille hiukkasten halkaisijoille niiden katalyyttinen aktiivisuus perustuen siihen, kuinka monta prosenttia eteenistä muuttuu etaaniksi. Kuten voisi olettaa kun palladiumin massa ja hiukkaskoko pysyvät lähes samana, myös katalyyttisyys on kaikille näytteille melko samanlainen palladiumin massaprocentin kasvattamisesta huolimatta.

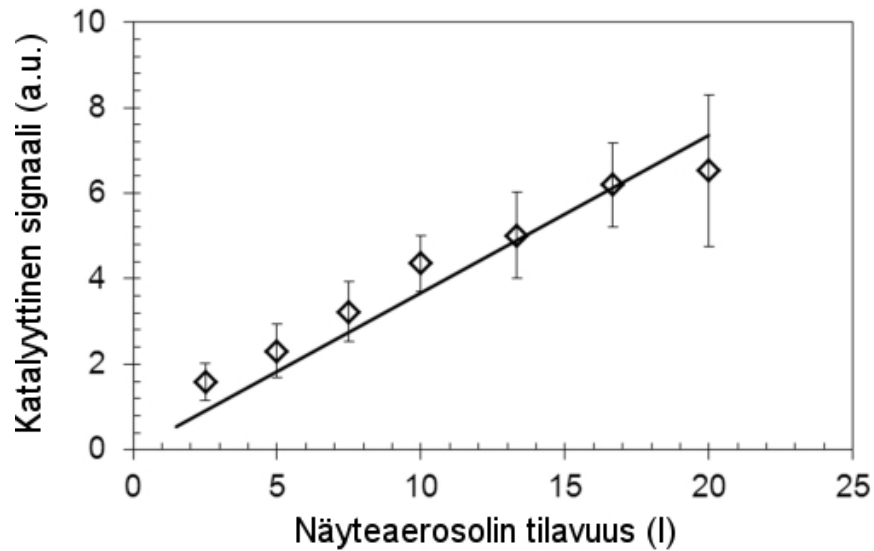


Kuva 5.4: Palladiumin hiukkaskoon vaikutus katalyyttisyyteen. Vasemmanpuoleinen kuvaaja esittää agglomeraattien primäärihiukkasten koon vaikutusta eteenin muuttumiseen etaaniksi. Oikeanpuoleinen kuva esittää puolestaan samaa aluminahiukkasten pinnalle kiinnittyneiden palladiumhiukkasten halkaisijan funktiona.

Aerosolinäytteen katalyyttisyyttä mitattiin myöskin näyteaerosolin tilavuuden funktiona. Katalyyttisen signaalin vahvuutta tutkittiin, kun näyteaerolissa oli 10 painoprosenttia palladiumia. Ottamalla laitteseen sisään enemmän näyteaerolia myös sisään otetun palladiumin määrä kasvaa. Kuvassa 5.5 on esitetty tästä saatu kuvaaja. Kuten kuvasta nähdään, katalyyttinen signaali kasvaa näyteaerosolin tilavuuden kasvaessa, eli kun suodattimelle jää enemmän palladiumia.

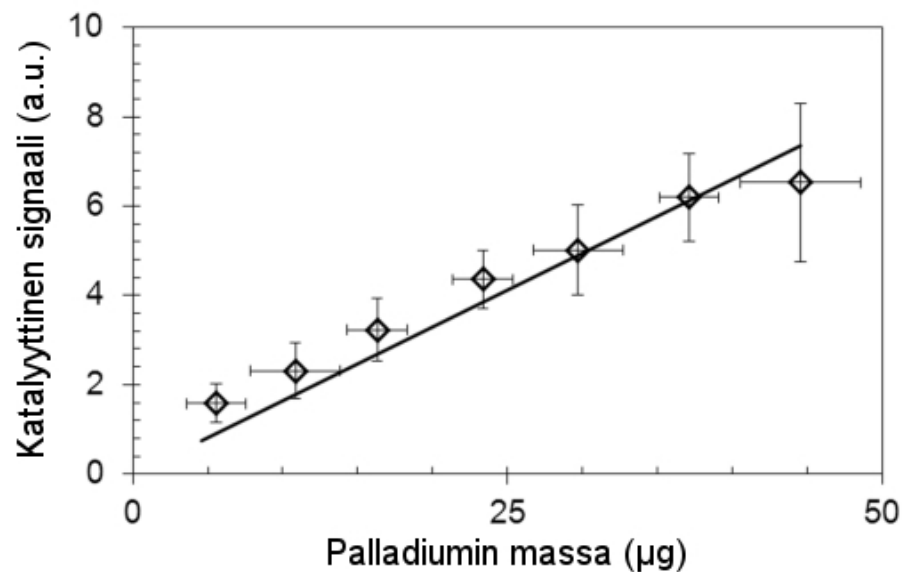
Kuvassa 5.6 on verrattu katalyyttistä signaalia puolestaan ICP-OES:llä mitattuun palladiumin massa. Induktiviivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri (ICP-OES) on menetelmä näytteen eri alkuaineiden konsentraation mittaamiseen, josta puolestaan voidaan laskea jonkin alkuaineen massa näytteessä. Palladiumia on jälleen 10 tilavuusprosenttia näytehiukkasista. Kuten nähdään, myös tässä tapauksessa signaali kasvaa kun suodattimeen jääneen palladiumin määrä kasvaa kuten odotettavissa onkin.

Katalyyttisyys näyteaerosolin tilavuuden funktiona



Kuva 5.5: Katalyyttisignaalin vahvuus näyteaerosolin tilavuuden funktiona. Signaalin vahvuus on esitetty mielivaltaisissa yksiköissä. Hiukkasista 10 painoprosenttia on palladiumia ja loput aluminaa.

Katalyyttisyys palladiumin massan funktiona

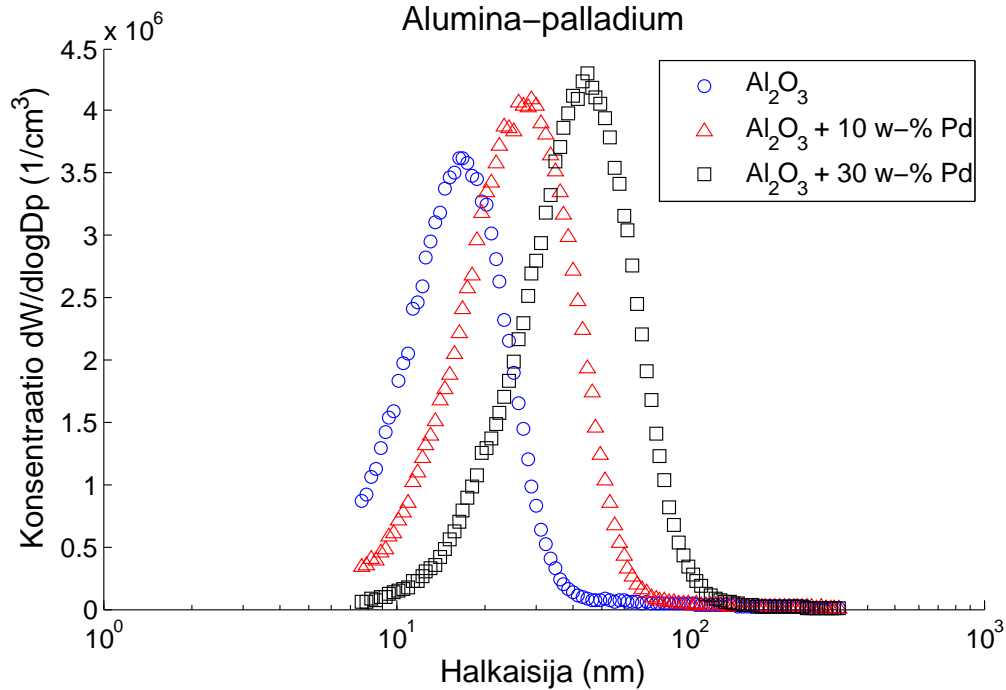


Kuva 5.6: Katalyyttisignaalin vahvuus palladiumin massan funktiona. Signaalin vahvuus on esitetty mielivaltaisissa yksiköissä. Hiukkasista 10 painoprosenttia on palladiumia ja loput aluminaa.

Palladiumin vaikutusta hiukkaspopulaation kokojakaumaan tutkittiin vielä SMPS-mittauksilla. Myös nyt aerosolin ja mittausputken välillä oli s-muotoinen putki. CPC:nä oli käytössä TSI UCPC 3025. DMA:na käytettiin pitkää wieniläismallista DMA:ta, jonka pituus oli 28cm, sisemmän sylinterin säde 2,5cm ja ulomman sylinteri-

rin säde 3,3cm. Virtaukset asetettiin niin, että mittausalue ylettyi 7,5 nanometristä 322 nanometriin.

Hiukkaspopulaation kokojakaumaa mitattiin pelkälle aluminalle sekä palladiumilla seostetulle aluminalle kun palladiumin määrä prekursorissa oli 10 sekä 30 painoprosenttia aluminan painosta. Tulokset tästä on esitetty kuvassa 5.7.



Kuva 5.7: SMPS-jakauma pelkille aluminahiukkasille sekä palladiumilla seostetuille aluminahiukkasille.

Aerosolinäytteen keskimääräinen koko ja konsentraatio molemmat kasvavat kun prekursoriin lisätään palladiumia. Aluminanäytteen piikki on noin 17 nanometrin kohdalla. TEM-kuvista kuitenkin nähtiin palladiumin kiinnittyvän aluminahiukkasiin joiden koko oli satoja nanometrejä. Hiukkasjakauman häntä jatkuu kuitenkin pitkälle satoihin nanometreihin vaikka hiukkaskonsentraatio tippuukin selvästi. Onkin mahdollista että suurin osa aluminahiukkasista on aerosoliprosessien kautta syntyneitä agglomeraatteja ja TEM-kuvissa nähdyt suuret hiukkaset ovat suoraan prekursoripisaroista syntyneitä residuaalihiukkasia joita lukumäärällisesti on huomattavasti vähemmän.

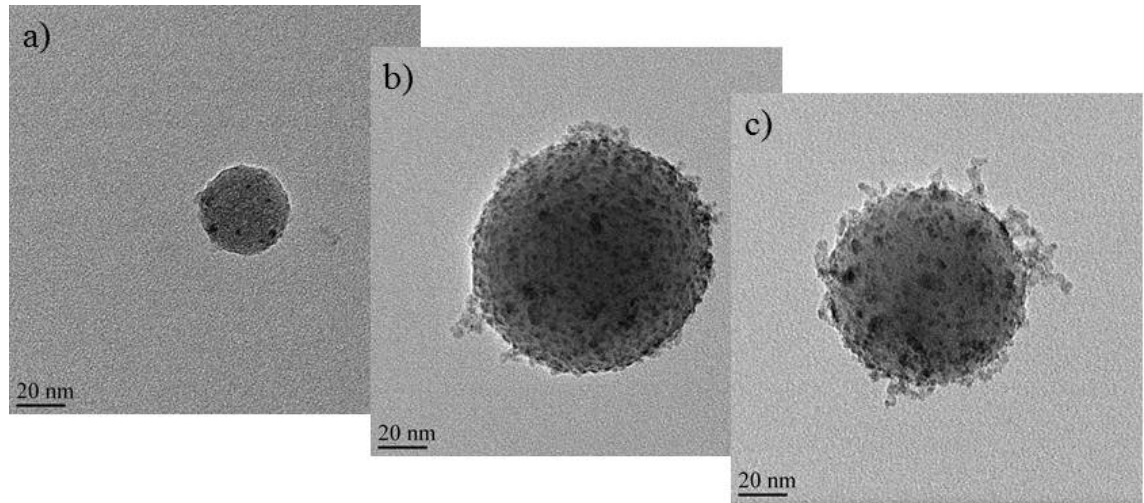
Palladiumin lisääminen prekursoriin kasvattaa hiukkaskonsentraatiota selvästi, mistä voidaan päätellä suuren osan palladiumista muodostavan agglomeraatteja sen sijaan, että ne kiinnittyisivät aluminahiukkasten pinnalle. Kun palladiumia on prekursorissa 10 painoprosenttia, SMPS-mittauksista saadun kokojakauman piikki on noin 27 nanometrin kohdalla. 30 painoprosentin tapauksessa piikki saadaan noin 45 nanometrin kohdalle. Palladiumin lisäys selvästi siirtää kokojakaumaa suurempien hiukkasten suuntaan. Kymmenien nanometrien lisäystä tuskin voidaan selittää

aluminan pinnalle kiinnittyneillä hiukkasilla, vaan kyse on todennäköisesti palladiumin muodostamien agglomeraattien kasvamisesta suuremmiksi palladiumin määrän prekursorissa kasvaessa.

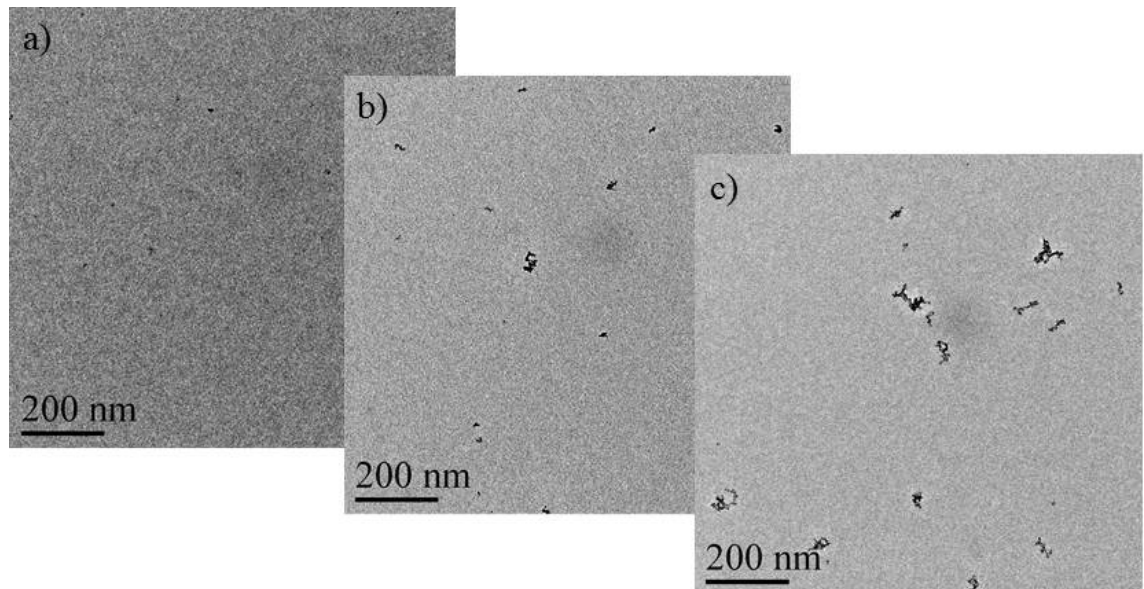
Sekä konsentraation että hiukkaskoon selvän kasvun palladiumin lisäyksen vaikutuksesta voidaan katsoa tukevan oletusta, jonka mukaan suurin osa aluminasta menee agglomeraatteihin ja vain pieni osa muodostaa suuria hiukkasia. Jos aluminahiukkasista suurin osa olisi useita satoja nanometrejä, suurimman osan palladiumista voisi olettaa kiinnittyvän näiden hiukkasten pinnalle jolloin sen vaikutus hiukkasten kokojakaumaan ei olisi näin merkittävä. Nyt kuitenkin vaikuttaa siltä, että palladiumin lisääminen kasvattaa agglomeraattien kokoa sekä määrää, mikä viittää siihen että suurin osa palladiumista muodostaa omia hiukkasiaan.

SMPS-mittausten perusteella tehtyjen johtopäätösten varmistamiseksi näytteistä otettiin vielä TEM-kuvat (JEOL JEM-2010) TTY:n Materiaaliopin laitoksella, jotka on esitetty kuvissa 5.8 ja 5.9. Näytteitä otettiin liekin jälkeisen putken suulta noin 10 sekunnin ajan. Kuvassa 5.8 on esimerkkikuvat näytteistä löytyneistä suurikokoisista hiukkasista. Näitä löytyi näytteistä jonkin verran, mutta selvästi vähemmän kuin agglomeraatteja. Kuvista kuitenkin nähdään, miten palladiumin määrä aluminahiukkasten pinnalla kasvaa kun sen määrää näytteessä lisätään. Ensimmäinen kuva esittää hiukkasta kun näyteaerolissa on ollut pelkkää aluminaa, seuraavat kun aluminaa on seostettu 10 ja 30 painoprosentilla palladiumia. Palladium kerääntyy hiukkasen pinnalle ja näyttää siltä, että palladium alkaa muodostaa haaroja ison aluminahiukkasen pinnasta poispäin kun pinta alkaa täyttyä. Sen sijaan että palladiumin lisäämisen peittäisi jo pinnalla olevat hiukkaset palladium alkaa muodostaa haaroja joilla on edelleen paljon pinta-alaa katalyyttisen reaktion aikaansaamiseksi.

Kuvassa 5.9 on puolestaan vastaaville näytteille otetut TEM-kuvat jotka esittävät yleisnäkymää aerosolista. Kuten nähdään, kuvissa on runsaasti agglomeraatteja ja voidaankin todeta SMPS-mittausten perusteella tehdyt johtopäätökset oikeiksi. Alumiinioksidi muodostaa pääasiassa pieniä agglomeraatteja ja suuria residuaalihiukkasia syntyy selvästi vähemmän. Aiemmin otetuissa TEM-kuvissa näytteenottoajat olivat jopa kymmenkertaisia nyt käytettyyn 10 sekuntiin verrattuna, joten suuria aluminahiukkasia oli kertynyt suodattimelle enemmän. Näissä TEM-kuvissa nähtyjen hiukkasten koot vastaavat kuitenkin melko hyvin SMPS-mittauksista saatuja kokoja ja kuvaavat tuotettua aerosolia paremmin. Kuvista nähdään myöskin, miten agglomeraattien koko ja konsentraatio kasvavat kun palladiumin määrää lisätään.



Kuva 5.8: TEM-kuvia alumina-palladium näytteistä löytyneistä suurikokoisista hiukkasis-
ta. Näytteistä ensimmäisessä on pelkkää alumiinioksidia (a), kun seuraavissa aluminaa
on seostutettu 10 painoprosentilla palladiumia (b) ja 30 painoprosentilla palladiumia (c).
Tampereen teknillinen yliopisto, Materiaaliopin laitos.

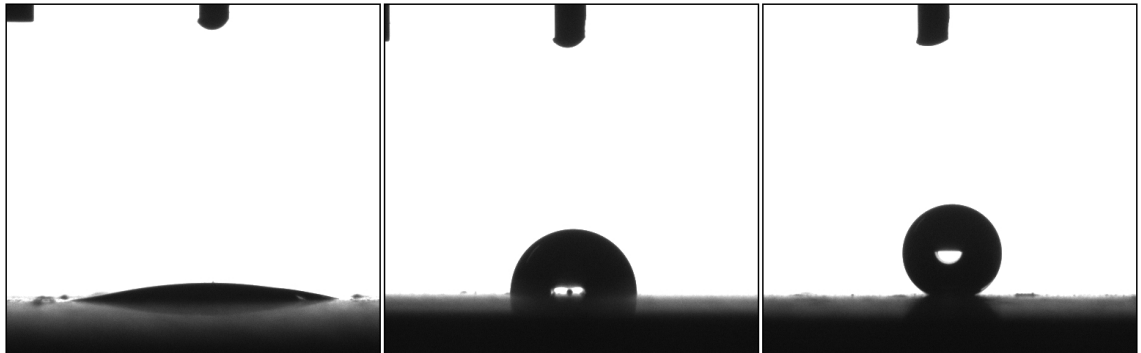


Kuva 5.9: TEM-näytteistä saadut yleiskuvat alumina-palladium hiukkasista. Näytteissä
oli pelkkää alumiinioksidia (a), alumiinioksidia ja 10 painoprosenttia palladiumia (b) se-
kä alumiinioksidia ja 30 painoprosenttia palladiumia (c). Tampereen teknillinen yliopisto,
Materiaaliopin laitos.

6. TITANIAN SEOSTUS HOPEALLA

Nanohiukkasten avulla voidaan luoda monenlaisia funktionaalisia pintoja. Eräs hyvin käytännöllinen sovellus on itsepuhdistuvien pintojen valmistaminen deposoimalla nanohiukkasia kyseiselle pinnalle. Usein käytetty vaihtoehto pinnoitusmateriaaliksi on titaanidioksidi sen fotokatalyyttisten ominaisuuksien vuoksi.

Itsepuhdistuvuuteen vaikuttaa nesteiden ja tässä tapauksessa lähinnä veden käyttäytyminen pinnalla. Pinnalle asetettu vesipisara voi levitä pinnalle lähes kokonaan, pysyä lähellä pisaramaista muotoaan tai ottaa muodon jostakin tältä väliltä. Kuvassa 6.1 on esitetty kontaktikulmamittalaitteella (Attension Theta) saatuja esimerkkikuvia nestepisaran leviämisestä. Tätä kutsutaan kastuvuudeksi ja pohjimmiltaan se riippuu pinnan kemiasta ja pintaenergioista. Pinta jolle vesipisara leviää on hydrofilinen. Jos vesipisara pysyy lähellä pallomaista muotoaan pinta on hydrofobinen.

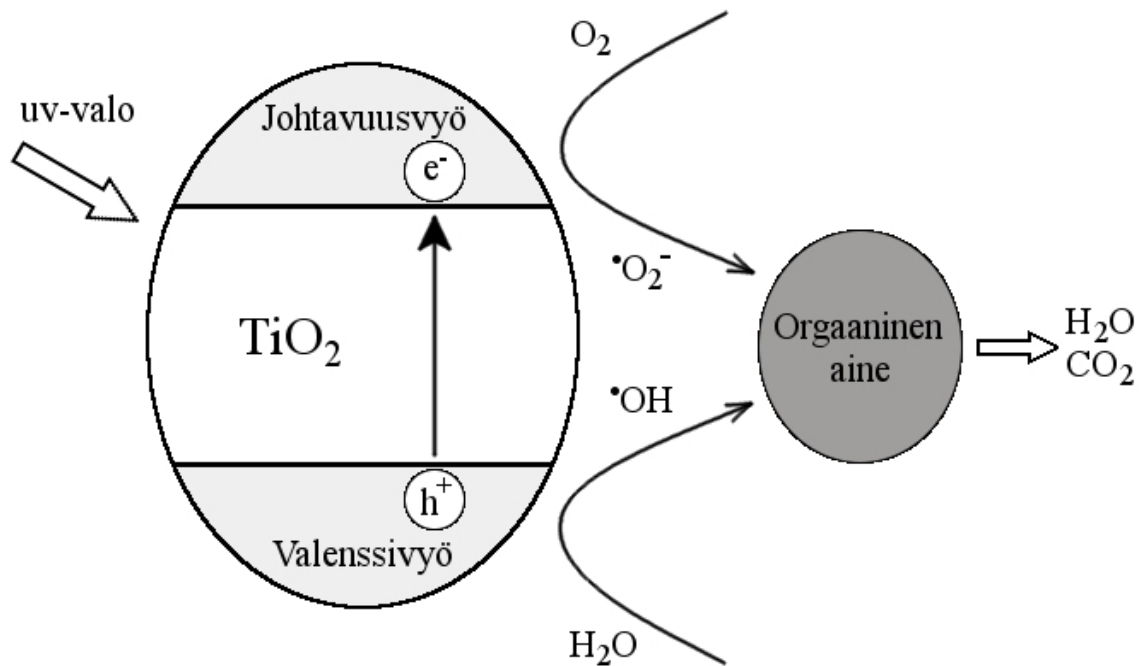


Kuva 6.1: Esimerkkikuva kastuvuudesta. Vasemmalla vesipisara on levinnyt pinnalle, jolloin kontaktikulma on pieni ja pinta on hydrofilinen. Keskellä kontaktikulma on lähellä 90° ja oikealla vesipisara ei leviä pinnalle juuri ollenkaan, jolloin pinta on hydrofobinen.

Pintojen rakennetta muokkaamalla voidaan kuitenkin saada aikaan näiden kahden kastuvuuden muodon ääritiloja. Superhydrofiilisellä pinnalla veden kontaktikulma, eli pinnan ja vesipisaran muodostama kulma siinä pisteessä missä niiden rajapinnat kohtaavat, on hyvin pieni ja pisara on lähes täysin pallomainen. Superhydrofobisella pinnalla veden kontaktikulma on yli 150° ja vesipisara on lähellä täysin pallomaista muotoa. Nämä tilat voidaan saavuttaa luomalla jo hydrofobiselle tai hydrofiiliselle pinnalle nanorakenne. Luonnossa esimerkiksi lotuskukan lehdet ovat superhydrofobisia ja pysyvät puhtaana koska lehdelle tippunut vesipisara vie riittää pois veden likaa mennessään. Tämä johtuu lehden kaksoisrakenteesta, jossa on

mikrometriluokan epätasaisuutta, mutta tämän päällä on vielä nanometriluokan rakenteita. (Patankar 2004) Tällaisten rakenteiden luomiseen on monia eri tapoja. Myös nesteliikkiruiskutuksella pystytään luomaan pinnoille kastuvuuden ääritiloja aiheuttavia rakenteita.

Useimmiten itsepuhdistuvien pintojen valmistamiseen käytetään jotakin puolijohdemateriaalia, esimerkiksi titaanidioksidia eli titaniaa. Se on halpa ja suhteellisen yleisesti käytetty ja hyvin tunnettu aine, mutta sillä on myös itsepuhdistuvuuden kannalta hyödyllisiä fotokatalyyttisiä ominaisuuksia. Kuva 6.2 esittää titanian pinnalla tapahtuvaa fotokatalyyttistä reaktiota. Kuten kuvasta nähdään, ultraviolettisäteily synnyttää titaniapinnalle elektroni-aukko-pareja. Vapaat elektronit ja elektroniaukot voivat hapettaa ja pelkistää pinnalle absorboituneita aineita, muodostaen esimerkiksi hydroksyyli-radikaaleja $\bullet\text{OH}$ vesimolekyyleistä ja superoksidiradikaaleja $\bullet\text{O}_2^-$ happimolekyyleistä. Myös muita radikaaleja kuten vetyperoksidi H_2O_2 voi muodostua. Nämä radikaalit pystyvät hajottamaan orgaanisia aineita muiksi aineiksi ja lopulta vedeksi ja hiilidioksidiksi pitäen näin pinnan puhtaampana. (Fujishima et al. 2000)



Kuva 6.2: Fotokatalyyysi.

Titanian kastuvuuteen liittyy myöskin palautuvuus. Titania itsessään on hydrofilinen aine, mutta sen päälle voi kertyä hiilikerros joka tekee siitä hydrofobisen. Kun titaniapinta saa ultraviolettisäteilyä, alkaa se fotokatalyyttisesti hajottaa hiiltä ja muita epäpuhtauksia pinnalta, jolloin pinnasta tulee taas hydrofilinen. Pimeässä pinta muuttuu taas hydrofobiseksi koska titania ei pysty hajottamaan pinnalle kertyvää hiiltä ilman ultraviolettisäteilyä. Palautumista voidaan edelleen tehostaa

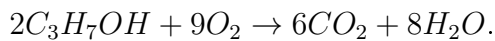
kuumakäsittelyllä.

Titanian fotokatalyyttisiä ominaisuuksia voidaan muokata käyttämällä tiettyjä seostusaineita. Yksi näistä on hopea, jonka on todettu tehostavan titanian fotokatalyyttistä aktiivisuutta (He et al. 2002). Hopean on huomattu pienentävän sekä titaniahiukkasten että agglomeraattien kokoa aerosolihiukkasmuodostuksessa. Liekissä läsnäolevat hopeahiukkaset tarttuvat titaniahiukkasten pinnalle häiriten sekä niiden että agglomeraattien kasvua. Pienempi hiukkaskoko kasvattaa titaniahiukkasten ominaispinta-alaa tehostaen hiukkasten fotokatalyyttistä aktiivisuutta. Lisäksi titaniapinnalle tarttunut hopea tehostaa elektroni-aukko-parien syntyä ja hidastaa niiden rekombinaatiota. (Keskinen et al. 2007; He et al. 2002). Hopealla on myöskin antibakteerisia ominaisuuksia, jotka voivat olla hyödyllisiä pintojen puhtaanapidossa.

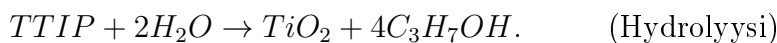
Maanpuolustuksen tieteellisen neuvottelukunnan (MATINE) rahoittamassa DESSCO-projektissa on pyritty TTY:n ja Puolustusvoimien teknillisen tutkimuslaitoksen (PVTT) välisellä yhteistyöllä kehittämään itsepuhdistuvien pintojen valmistamiseen nesteliekkiruiskutuksella soveltuva menetelmä. Pinnoille on nanorakenteen luomiseksi deposoitu titaniahiukkasia nesteliekkiruiskutuksella käyttäen lähtöaineenä titaanitetraaisopropoksidia (TTIP). Pinnoille on deposoitu joko puhdasta titaniaa, tai joko raudalla tai hopealla saostettua titaniaa. Tässä keskitytään näistä viimeiseen, eli titanian seostamiseen hopealla ja tällä tavalla saatuihin pintoihin.

6.1 Kokeelliset menetelmät

Titaniahiukkasia sekä hopealla seostettuja titaniahiukkasia tuotettiin käyttämällä nesteliekkiruiskutusta. Prekursorin liuottimena käytettiin isopropanolia (IPA) ja lähtöaineina titaanitetraaisopropoksidia (TTIP) sekä seostettujen näytteiden tapauksessa hopeanitraattia AgNO_3 . Isopropanolin kiehumispiste on huomattavasti liekin lämpötilaa alhaisempi, joten IPA höyrystyy liekissä välittömästi noudattaen seuraavaa lämpöä tuottavaa palamisreaktiota:

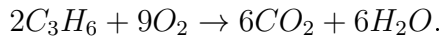


Titaanitetraaisopropoksidi, jonka kemiallinen kaava on $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$, puolestaan hajoaa termisesti tai jossain tapauksissa hydrolyysin kautta seuraavien reaktioiden mukaan:

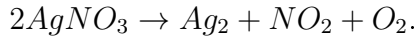


Termisen hajoamisen seurauksena syntynyt alkeeni palaa edelleen hiilidioksidiksi ja

vedeksi:



Hopeanitraatti hajoaa termisesti tuottaen hopeaa:

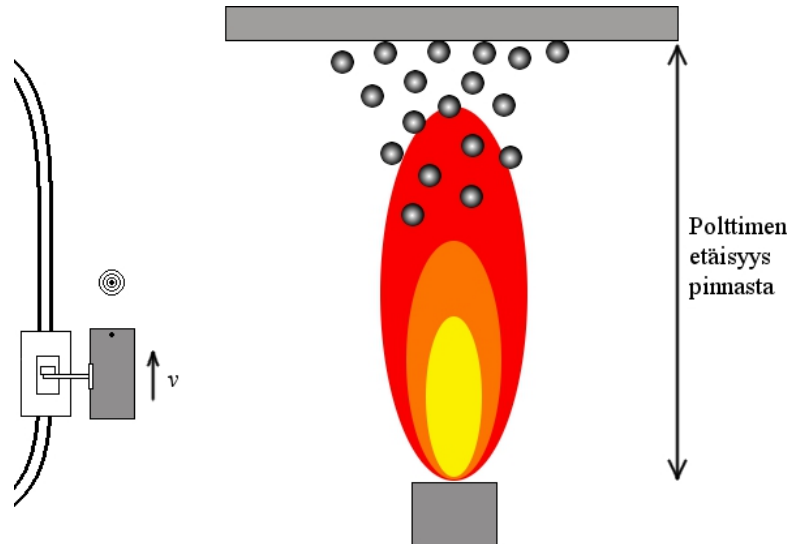


Oikeastaan hopeanitraatti hajoaa ensin hopeaoksidiksi, mutta tämä puolestaan hajoaa liekissä välittömästi tuottaen alkuainehopeaa. (Kodas ja Hampden-Smith 1999)

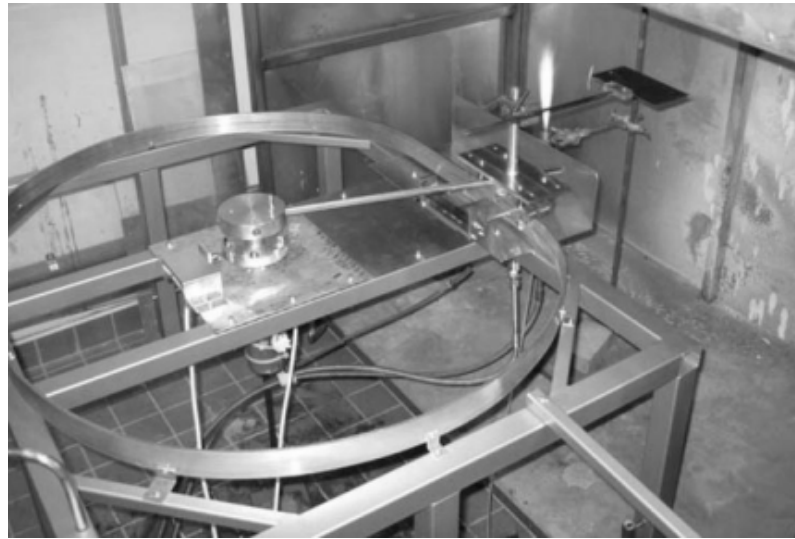
Pinnoitettavat näytteet olivat maalattuja metallilevyjä, joihin oli maalipinnan päälle applikoitu vielä lakkapinta. Pinnoitukseen siis käytettiin aiemmin kuvailtua nesteliekkiruiskua sekä pinnoitusrataa, jossa pinnoitettava levy kiinnitetään rataa kiertävään pidikkeeseen. Tätä rataa kiertävä näyte kulki liekin yli kerran joka kieroksella. Pinnoitusradan avulla hallitaan paitsi pinnoituskierrosten määrää, myös kierrosnopeutta ja täten liekissä vietettyä aikaa. Näiden kahden parametrin avulla pystytään kontrolloimaan pinnalle deposoitujen nanohiukkasten määrää. Myös näytteen etäisyyttä nesteliekkiruiskun suuttimen päästä voidaan säätää. Näin voidaan vaikuttaa siihen lämpötilaan missä hiukkaset deposoituvat pinnalle ja myös siihen, miten suurella prosentilla tuotetut hiukkaset ylipäättään osuvat pintaan. Pinnoitusjärjestely on esitetty kuvassa 6.3. Kuvassa 6.4 on esitetty vielä valokuva pinnoitusradasta pinnoitustilanteessa, rataan kiinnitetystä pinnoitettavasta näytteestä sekä nesteliekkiruiskusta ja liekistä.

Säädettävissä olevia parametreja on siis useita. Prekursorin koostumusta säätämällä voidaan vaikuttaa sekä eri aineiden konsentraatioon prekursorissa, että näiden keskinäisiin suhteisiin. Prekursorin syöttönopeutta voidaan muuttaa ja polttokaasujen virtauksia säätää. Kuten edellä on mainittu, myöskin pinnoitusradan nopeutta voidaan muuttaa, pinnoituskierroksia tehdä haluttu määrä ja liekin etäisyyttä pinnoitettavasta pinnasta säädellä. Titanialla ja hopealla tässä tehdyissä näytteissä on muutettu pinnoituskierrosten määrää ja prekursorin syöttönopeutta. Prekursoriin on liuotettu joko pelkkää TTIP:tä tai TTIP:tä ja hopeanitraattia. Taulukoihin 6.1, 6.2 ja 6.3 on listattu tehdyt näytteet ja niiden tekoon käytetyt parametrit. DESSCO-projektiin liittyen tehtiin useita muitakin näytteitä, mutta titanian hopealla seostamisen kannalta nämä ovat tärkeimmät näytteet. Kuten näytteiden numeroita tarkastelemalla huomaa, näytteet joiden viimeinen numero on sama vastaavat syöttönopeuden ja pyyhkäisymäärän osalta toisiaan.

Kuvissa 6.5 ja 6.6 on Puolustusvoimien teknillisessä tutkimuslaitoksessa otetut SEM-kuvat (LEO 1450VP) pinnoittamattomasta referenssilakkapinnasta, sekä tianialla pinnoitetun näytteen 107 pinnasta. Näistä kuvista voidaan nähdä selvästi



Kuva 6.3: Pinnoitettava levy on kiinnitetty pinnoitusrataa kiertävään pidikkeeseen joka liikkuu nopeudella v kulkién jokaisella kierroksella kerran nesteliikkiruiskun päältä. Pinnoitettava suorakulmion muotoinen levy kulkee liekin päältä lyhyt sivu kulkusuuntaa vastaan.. Nesteliukkuruiskun liekissä syntyy hiukkasia, jotka tarttuvat pinnoitettavan levyn pintaan sen kulkiessa liekin yli.



Kuva 6.4: Kuva pinnoitusjärjestelyistä. Pinnoitettava levy on kiinnitetty pinnoitusrataan jota ohjataan erillisellä ohjauslaitteella. Rataan kiinnitetty näyte kulkee nesteliikkiruiskun tuottaman liekin yli kerran joka kierroksella.

Radan nopeus (m/min)	100
Etäisyys polttimesta (cm)	15
Polttokaasujen tilavuusvirtaukset (H_2/O_2)	40/20

Taulukko 6.1: Kaikille näytteille yhteiset parametrit

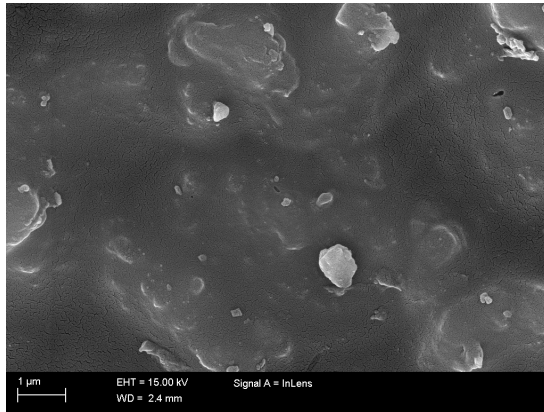
vaaleana näkyvien titaniahiukkasten läsnäolo pinnalla 107, joita ei referenssipinnalla ole yhtäkään.

Näyte	101	102	103	104	105	107
Syöttö (ml/min)	2	4	4	4	4	8
Pyyhkäisy (lkm)	100	25	50	75	100	25
TiO ₂ -konsentraatio (mg/ml)	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Ag-konsentraatio (mg/ml)	0	0	0	0	0	0

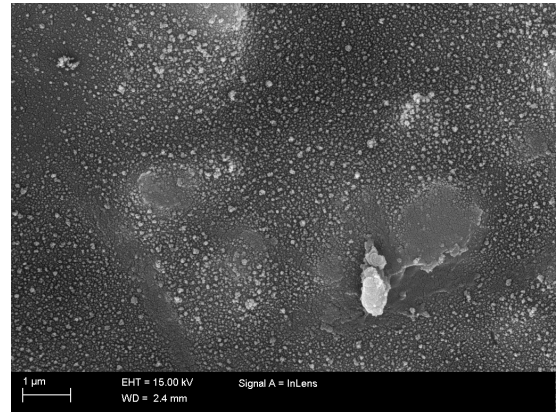
Taulukko 6.2: Näytteet joissa on käytetty prekursorissa vain TTIP:tä.

Näyte	111	112	113	114	115	117
Syöttö (ml/min)	2	4	4	4	4	8
Pyyhkäisy (lkm)	100	25	50	75	100	25
TiO ₂ -konsentraatio (mg/ml)	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Ag-konsentraatio (mg/ml)	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26

Taulukko 6.3: Näytteet joissa prekursorissa on TTIP:n lisäksi myös hopeanitraattia.



Kuva 6.5: SEM-kuva pinnoittamattomasta referenssipinnasta. Puolustusvoimien teknillinen tutkimuslaitos.



Kuva 6.6: SEM-kuva titanialla pinnoitetusta pinnasta 107. Puolustusvoimien teknillinen tutkimuslaitos.

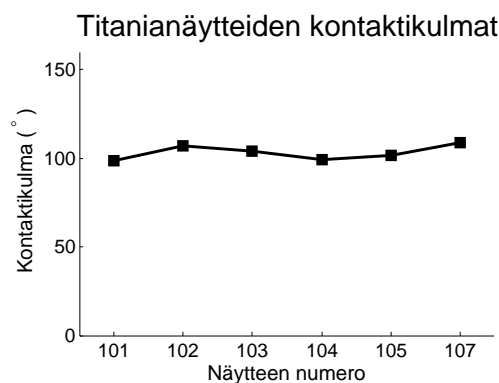
Näytteille suoritettiin myös altistuskokeita, jotta nähtäisiin mitä pinnoille tapahtuu, kun ne viedään ulkoilmaan. Levyt vietiin ensin ulos kolmeksi kuukaudeksi kesällä 2011. Tämän jälkeen ne tuotiin sisälle ja pidettiin pimeässä yhdeksän kuukautta. Näytteet vietiin vielä toisen kerran ulos kahdeksi kuukaudeksi kesällä 2012. Tämän jälkeen levyille suoritettiin vielä lämpökäsittely jossa ne viettivät 10 minuuttia uunissa, jonka lämpötila oli 200 °C. Kuvassa 6.7 on ulkoaltistusta varten rakennetut telineet joihin on kiinnitetty näytteitä. Telineille valittiin rauhallinen paikka metsässä ja pois varjosta jonka lisäksi telineitä kallistettiin jonkin verran ja ne suunnattiin kohti etelää jotta näytteet saisivat mahdollisimman paljon auringosta tulevaa ultraviolettisäteilyä. Ruostumisen estämiseksi levyjen maalaamattomat ja lakkaamattomat takapuolet käsiteltiin ruosteenestomaalilla. Lisäksi levyjen reunat peitettiin teipillä.



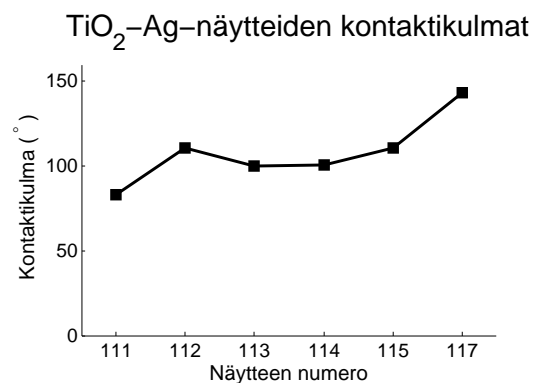
Kuva 6.7: Näytteiden ulkoaltistukseen tehdyt telineet.

6.2 Tulokset

Kuvissa 6.8 ja 6.9 on esitetty lakkapintaisten näytteiden pinnalle asetetun vesipisaran ja pinnan väliset kontaktikulmat sekä pelkällä titanialla pinnoitetuille pinnoille että titanialla ja hopealla pinnoitetuille pinnoille. Vaikka varsinkin näytteiden 101 ja 111 sekä 107 ja 117 välillä on jonkin verran eroja, yleisesti voidaan todeta ettei hopeaseostus juuri muuta kontaktikulmia verrattuna puhtaaseen titaniapinnoitukseen.



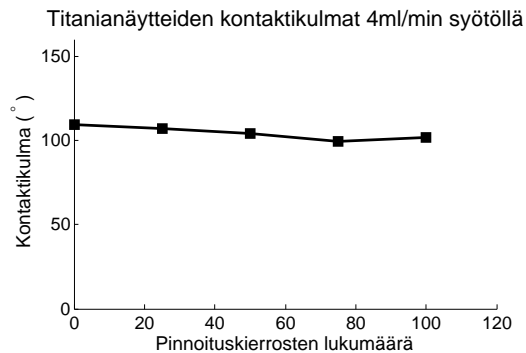
Kuva 6.8: Titanialla pinnoitettujen pintojen kontaktikulmat.



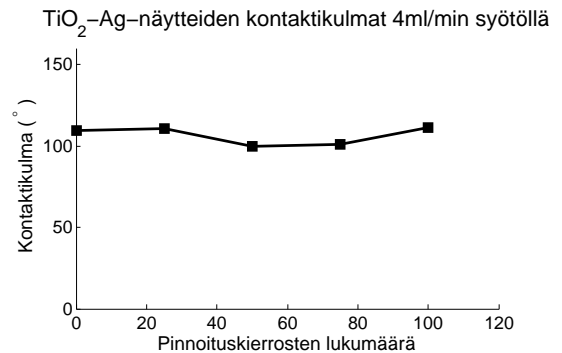
Kuva 6.9: Hopealla ja titanialla pinnoitettujen pintojen kontaktikulmat.

Kuvissa 6.10 ja 6.11 on piirretty näytteiden 102, 103, 104 ja 105 sekä vastaavien hopealla saostettujen näytteiden kontaktikulmat pinnoituskierrosten lukumäärän funktiona. Näille näytteille prekursorin syöttönopeus pysyy kokoajan vakiona 4ml/min. Kuviin on merkattu myöskin pinnoittamattoman referenssipinnan kontak-

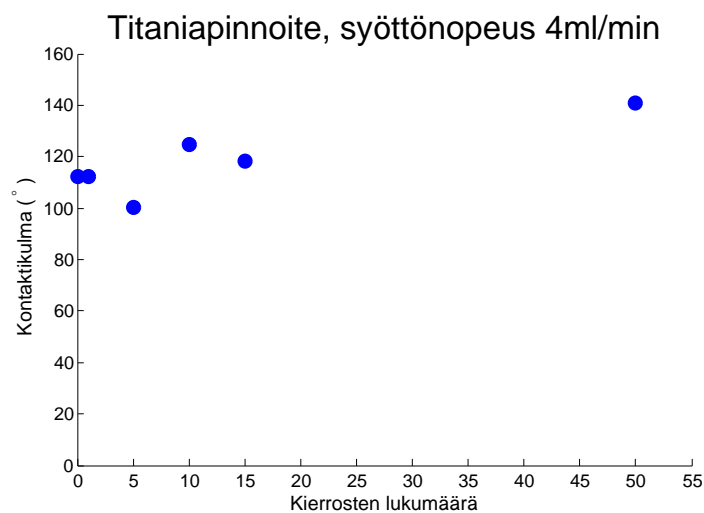
tikulma kun kierrosmäärä on nolla. Kontaktikulmat vastaavat jälleen melko hyvin toisiaan, mutta aiemmissa mittauksissa havaittu kontaktikulman kasvu pinnoitus-
kierrosten lukumäärän funktiona puuttuu jostakin syystä. Kuva 6.12 esittää aiem-
min suoritettuja mittauksia, joissa vastaavalla syöttönopeudella tämä trendi tulee
selvemmin esille. Pinnoituskierrosten lukumäärän mukana myös pinnalle deposoidun
pinnoitteen määrä kasvaa ja kontaktikulmat ovat suurempia. Luultavasti suurem-
milla sarjoilla sama saataisiin esille myös hopealla seostetun titanian tapauksessa.



Kuva 6.10: Titaniapinnan kontaktikulma pinnoituskierrosten lukumäärän funktiona kun prekursorin syöttönopeus on kokoajan 4 ml/min.



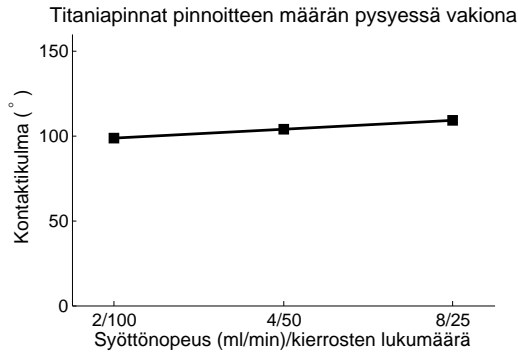
Kuva 6.11: Hopealla seostetun titaniapinnan kontaktikulma pinnoituskierrosten lukumäärän funktiona vakiosyöttönopeudella 4 ml/min.



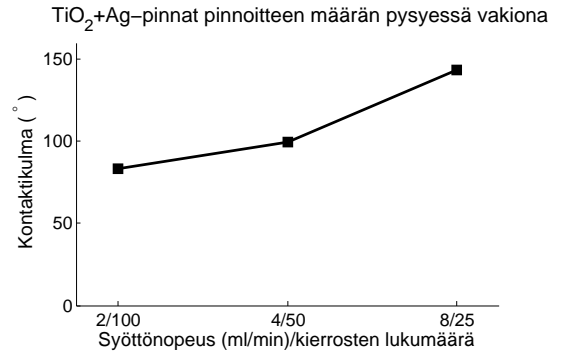
Kuva 6.12: Aiemmin tehtyjen titaniapintojen kontaktikulmat pinnoituskierrosten lukumäärän funktiona. Syöttönopeutena on koko ajan ollut 4 ml/min.

Näytteet 101, 103 ja 107 sekä vastaavat hopealla seostetut näytteet on tehty niin, että pinnalle oletetaan deposoituvat saman verran pinnoitetta vaikka prekursorin syöttönopeudet ja pinnoituskierrosten lukumäärät ovat erilaiset. Kuvissa 6.13

ja 6.14 on vertailtu näiden kontaktikulmia. Kuvaajista voidaan havaita lievä nouseva trendi kun mennään suurempien syöttönopeuksien ja pienempien pinnoituskierrosten lukumäärien suuntaan. Suuremman prekursorin syöttönopeuden takia liekin lämpötila on kuumempi, joka saattaa vaikuttaa pinnan ominaisuuksiin. Hopealla saostettujen pintojen ja puhtaiden titaniapintojen välillä on tässä enemmän eroa, mutta kyse saattaa olla vain mittauksen epätarkkuudesta.

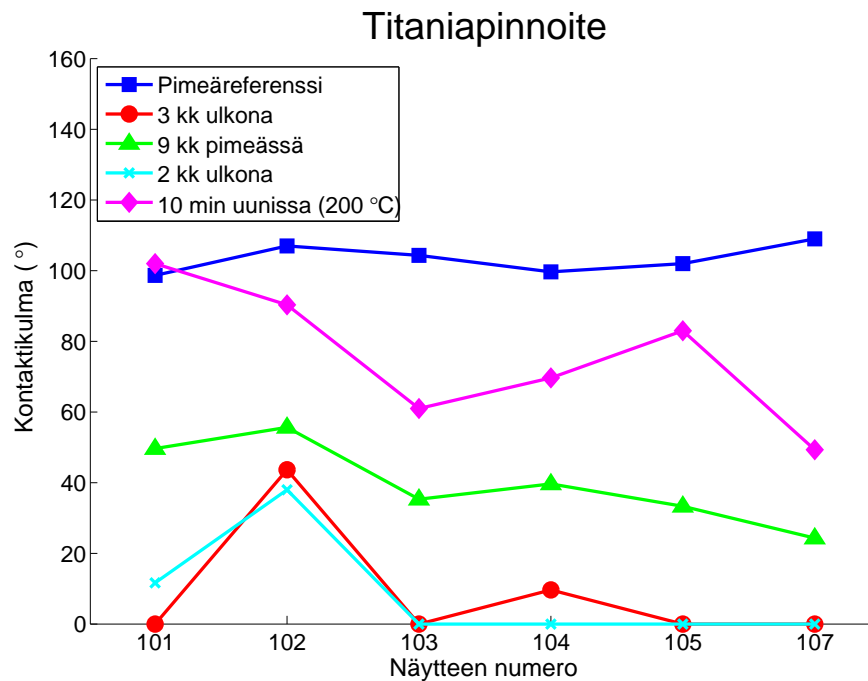


Kuva 6.13: Titaniapinnan kontaktikulma näyttöille 101, 103 ja 107 joissa pinnoitteen määrä on pyritty pitämään samansuuruisena.



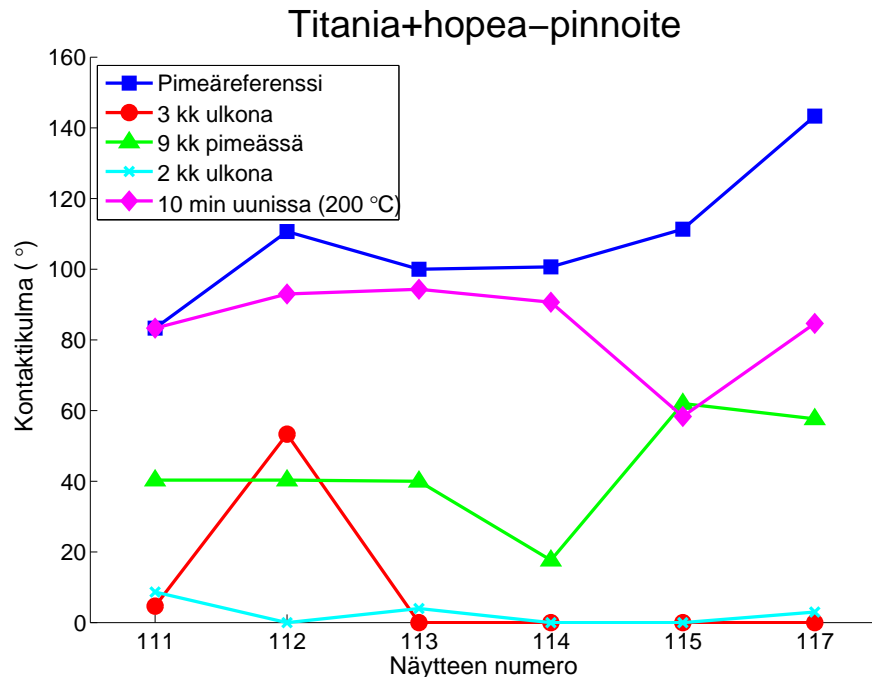
Kuva 6.14: Hopealla seostetun titaniapinnan kontaktikulma näyttöille 111, 113 ja 117.

Kuvassa 6.15 on esitetty puhtaan titaniapinnan käyttäytyminen projektissa suoritettujen eri altistuskokeiden jälkeen.



Kuva 6.15: Titanipintojen käyttäytyminen altistuskokeiden aikana.

Samanlainen kuvaaja piirrettiin myös hopealla seostetulle titaniapinnalle. Se on esitetty kuvassa 6.16.



Kuva 6.16: Hopealla seostettujen titaniapintojen käyttäytyminen altistuskokeiden aikana.

Tarkastelemalla näitä kuvaajia huomataan, kuinka lämpökäsittely uunissa edesauttaa pintojen palautumista hydrofobiseen tilaan huomattavasti. Hopealla seostetuille pinnoille palautuvuus näyttää olevan aavistuksen verran puhtaalla titanialla pinnoitettuja pintoja parempi. Kuumat olosuhteet luultavasti edistävät sekä ilmasta tulevien hiilivetyjen tarttumista pintaan, mutta korkeissa lämpötiloissa myös lakkapinnasta saattaa höyrystyä hiilivetyjä. Ulkoaltistus tiputtaa odotetusti näytteiden kontaktikulmat lähelle nollaa, sillä ulkona UV-valossa pinnoite alkaa puhdistaa epäpuhtauksia näytteen pinnalta. Näytteiden 102 ja 112 kontaktikulmat eivät putoa ensimmäisen kolmen kuukauden ulkoaltistuksen jälkeen lähelle nollaa poiketen näin muista pinnoista. Näissä näytteissä on vähiten pinnoitetta ja kontaktikulman pysyminen suhteellisen korkeana voisikin viitata heikkoon fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen. Toisen ulkoaltistuksen jälkeen näytteen 102 kontaktikulma pysyy edelleen korkeana mutta hopealla seostettu näyte 112 muuttuu muiden näytteiden tapaan hydrofiliseksi. Tässä tapauksessa hopea ehkä edesauttaa fotokatalyyttisyyttä verrattuna näytteeseen 102.

Osalle pinnoitetuista näytteistä suoritettiin TTY:n Pintatieteen laboratoriossa myös XPS-analyysi (VG Microtech ESCA3000). Pelkästään titanialla pinnoitetuista näytteistä analyysi suoritettiin aiemmin pinnoitetulle näytteelle L36. Näyte on lakkapintainen ja pinnoitettu 5,5 ml/min syötöllä ja 36 pinnoituskierröksellä. Pin-

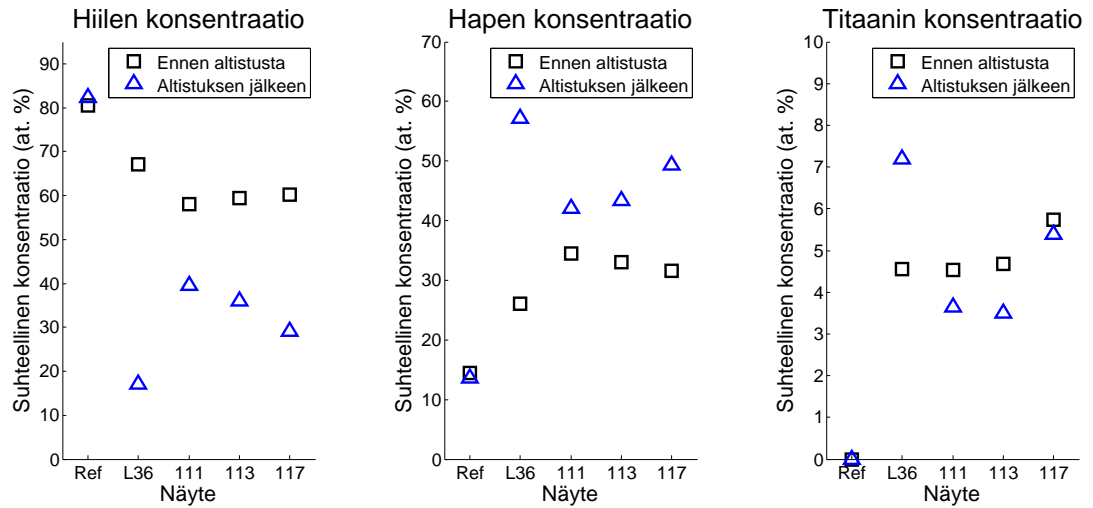
noitteen määrän pitäisi siis olla sama kuin näytteissä 101, 103 ja 107. Hopeaseostetuista näytteistä tutkittiin näytteet 111, 113 ja 117. Myös pinnoittamattoman referenssinäytteen pintaa tutkittiin XPS-analyysissä. Tästä saadut tulokset on esitetty taulukossa 6.4. XPS-analyysin avulla saatiin siis varmistettua titaaniin sekä hopean läsnäolo pinnalla. XPS-analyysin perusteella titaani on pinnalla selkeästi suurimmaksi osaksi muodossa Ti^{4+} eli titaanidioksidina. Titanian määrä on kaikissa pinnoitetuissa näytteissä hyvin samanlainen eli pinnoille on onnistuttu deposoimaan sama määrä pinnoitetta. Pinnoitetuilla pinnoilla hapen suhteellinen määrä kasvaa selvästi, mikä viittaa myöskin titanian läsnäoloon.

Näyte	Alkuaineiden suhteelliset konsentraatiot (at. %)					
	C	O	Ti	N	Si	Ag
Referenssi	80,52	14,42	–	3,74	1,32	–
L36	67,18	26,13	4,56	1,28	0,87	–
111	57,96	34,44	4,54	1,74	1,01	0,30
113	59,47	33,08	4,67	1,87	0,59	0,30
117	60,12	31,61	5,74	1,54	0,62	0,38

Taulukko 6.4: XPS-analyysillä saadut alkuaineiden suhteelliset konsentraatiot näytteiden pinnalla ennen altistuskokeita.

XPS-analyysi suoritettiin näille näytteille myöskin kolmen kuukauden ulkoaltistuksen jälkeen. Tästä saadut tulokset on esitetty taulukossa 6.5. Ensimmäisenä huomio kiinnittyy hopean puuttumiseen kaikista näytteistä. Pinnoitetuilla pinnoilla piin määrä on myöskin kasvanut huomattavasti. Onkin mahdollista että hopea on peittynyt pinnalle ilmestyneen piidioksidin alle. Referenssinäytteen kohdalla vastaavaa piidioksidin kertymistä ei havaita. Referenssipinnan koostumus ylipäätään on hyvin samanlainen kuin ennen altistustakin. Hiilen määrä pinnoitettujen näytteiden pinnalla on vähentynyt selvästi, joten näytteet ilmeisesti poistavat hiiltä pinnalta kuten toivottiin. Hopealla seostettujen näytteiden kohdalla hiiltä on kuitenkin enemmän kuin pelkällä titanialla saostetun näytteen pinnalla, joten tämän perusteella hopea vaikuttaisi negatiivisesti pinnan fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin. Taulukoihin kirjattu data on esitetty graafisessa muodossa kuvassa 6.17.

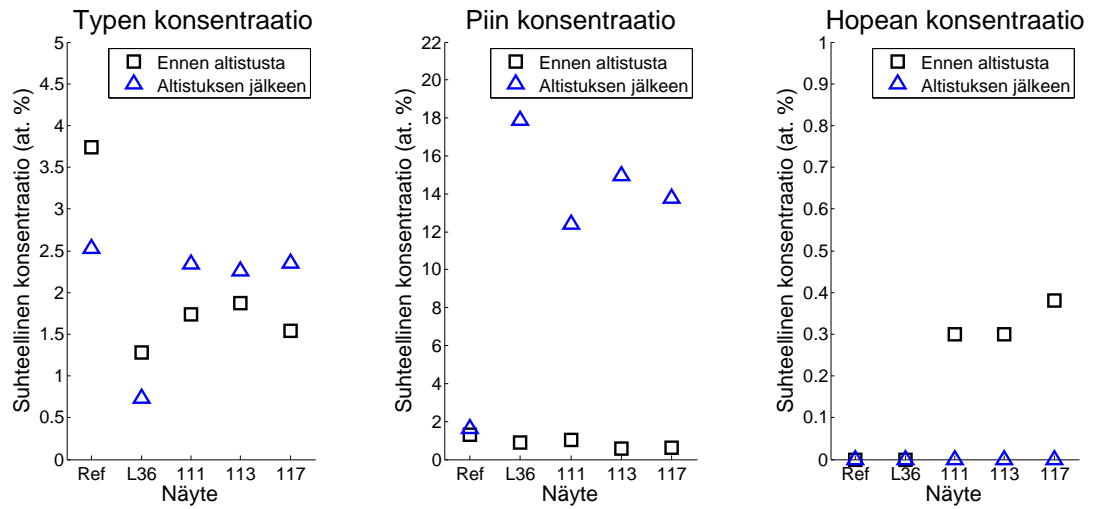
Kontaktikulmamittauksilla tutkittiin myös pinnoitteen leviämistä pinnalle. Kuva 6.18 esittää titanialla pinnoitettujen näytteiden leveysprofileja. Nämä saatiin pudottamalla vesipisara seitsemän millimetrin välein pinnalle kulkien levyn toiselta pitkältä sivulta toiselle eli kohtisuoraan liekin kulkusuuntaa vastaan, ja mittaamalla pisaroiden kontaktikulmat. Kuvaan on piirretty myös referenssipinnan leveysprofiili. Leveysprofiilit eivät jostain syystä juuri muutu. Oikeastaan keskellä josta liekki on kulkenut kontaktikulmat ovat jopa pienempiä kuin reunoilla missä pinnoitetta ei pitäisi olla.



(a) Hiilen suhteellinen konsentraatio pinnalla

(b) Hapen suhteellinen konsentraatio pinnalla

(c) Titaanin suhteellinen konsentraatio pinnalla



(d) Typen suhteellinen konsentraatio pinnalla

(e) Piin suhteellinen konsentraatio pinnalla

(f) Hopean suhteellinen konsentraatio pinnalla

Kuva 6.17: XPS-mittauksista saadut suhteelliset konsentraatiot hiilelle, hapelle, titaanille, typelle, piille ja hopealle näytteiden pinnalla ennen ja jälkeen ulkoaltistuksen.

Näyte	Alkuaineiden suhteelliset konsentraatiot (at. %)					
	C	O	Ti	N	Si	Ag
Referenssi	82,26	13,59	–	2,53	1,61	–
L36	17,08	57,15	7,19	0,73	17,87	–
111	39,57	42,06	3,65	2,34	12,37	–
113	35,89	43,41	3,50	2,26	14,94	–
117	29,16	49,36	5,39	2,35	13,74	–

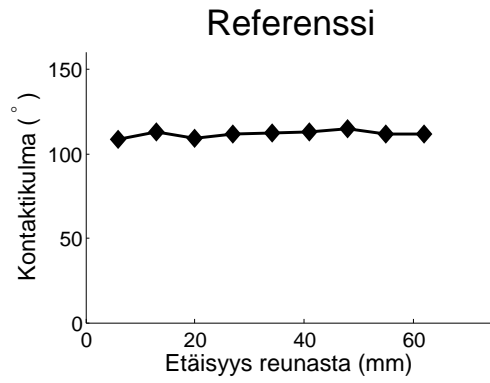
Taulukko 6.5: XPS-analyysillä saadut alkuaineiden suhteelliset konsentraatiot näytteiden pinnalla ulkoaltistuksen jälkeen. Näytteet viettivät kolme kuukautta ulkona.

Myös hopealla seostetuista näytteistä mitattiin pintojen leveysprofiilit. Ulkona olleista hopealla seostetuista näytteistä mitattiin leveysprofiilit myös ulkoaltistuksen jälkeen. Nämä tulokset on esitetty kuvassa 6.19. Jälleen altistamattomien levyjen tapauksessa pinnan ja pisaroiden väliset kontaktikulmat jopa tippuvat pinnoituksen jälkeen. Ulkoaltistuksessa olleiden pintojen leveysprofiilit näyttävät kuitenkin hyvin erilaisia. Keskellä levyä, missä pinnoitteen pitäisi olla, kontaktikulmat tippuvat käytännössä nolleen ulkoaltistuksen jälkeen. Näiden kuvien perusteella voidaankin todeta liekin pinnoittavan noin 40mm leveän kaistaleen pinnasta näytteen kulkiessa liekin läpi.

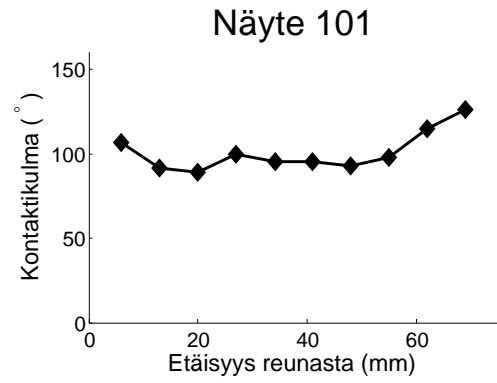
Nesteliekkiruiskulla tuotettujan hopealla seostettuja titaniahiukkasia mitattiin myös SMPS:llä. Mittauskokoontulo oli samanlainen kuin alumina-palladiumhiukkasten tapauksessa tosin ilman liekin jälkeistä putkea. Kuvassa 6.20 on esitetty mittauksissa saadut hiukkaskokojakaumat pelkälle titaniaa sekä hopealla seostetulle titaniaa kun prekursorissa hopean määränä on ollut 1 mooliprosentti ja 2 mooliprosenttia titanian määrästä.

Kuten nähdään, jakauma ei muutu merkittävästi hopean lisäyksen seurauksena. Kun hiukkasissa on pelkkää titaniaa, piikki osuu noin 55 nanometrin kohdalle. Hopean lisäyksen jälkeen piikin keskikohta tulee noin 50 nanometrin kohdalle kun prekursorissa on 1 mooliprosentti hopeaa ja noin 52 nanometrin kohdalle kun hopeaa on 2 mooliprosenttia. Hiukkaskonsentraatiot eivät juuri muutu hopean lisäyksen seurauksena.

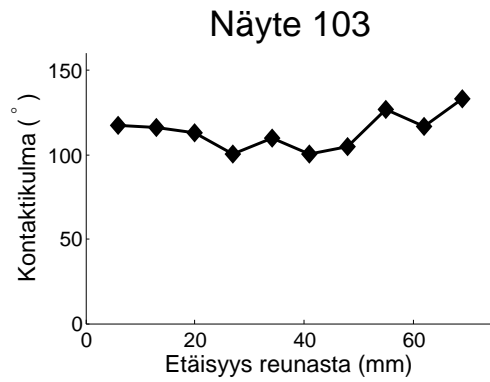
Aiempien tutkimusten perusteella hopean lisäämisen pitäisi selvästi pienentää titania-agglomeraattien kokoa (Keskinen et al. 2007). Hiukkaskokojakauman piikki siirtyy titanian lisäämisen jälkeen hiukan pienempien hiukkasten suuntaan, mutta ero on hyvin pieni. Lisäksi pienin hiukkaskoko saadaan kun hopeaa on lisätty 1 mooliprosentti, ei silloin kun sitä on lisätty 2 mooliprosenttia. Hiukkaskonsentraatio pysyy lähes vakiona hopean lisäämisen jälkeen mikä viittaa siihen, että hopeahiukkaset kiinnittyvät titania-agglomeraattien pinnalle. Tämä sopii hyvin yhteen sen kanssa mitä tiedetään titania-hopea-pinnoitteiden morfologiasta, sillä tällaisilla pinnoilla pienet hopeahiukkaset tarttuvat titania-agglomeraattien pinnalle kun hiukkaset on



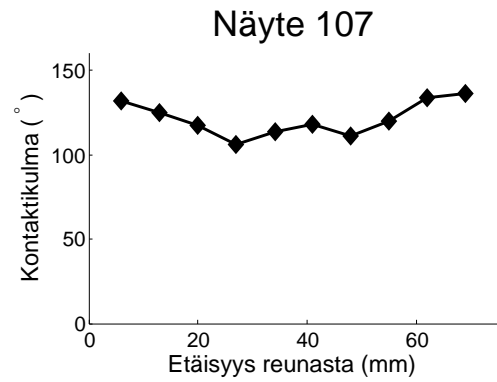
(a) Referenssinäytteen leveysprofiili.



(b) Näytteen 101 leveysprofiili.



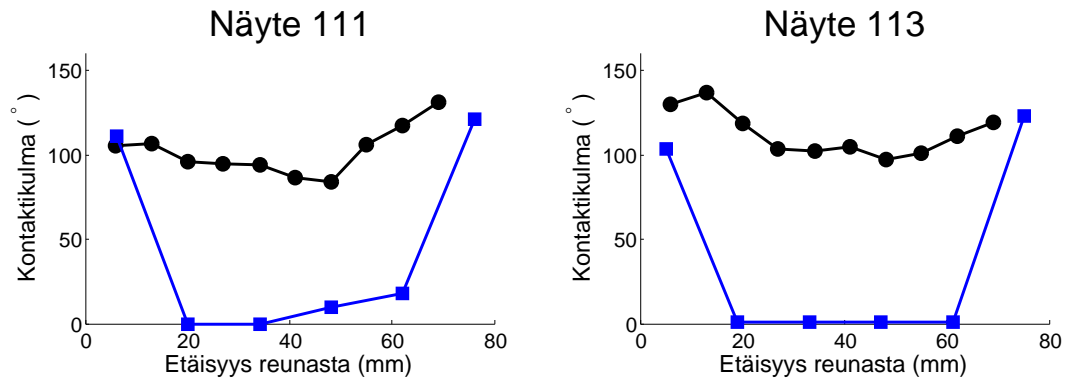
(c) Näytteen 103 leveysprofiili.



(d) Näytteen 107 leveysprofiili.

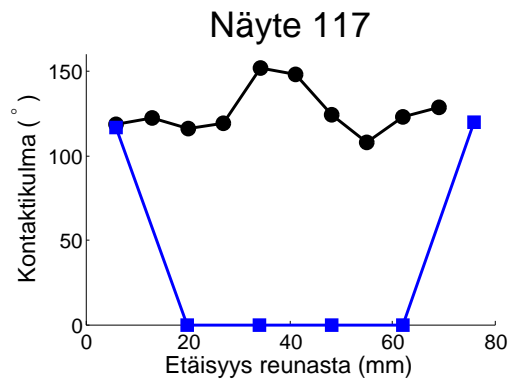
Kuva 6.18: Referenssipinnan sekä joidenkin titaniapintojen leveysprofiilit.

tehty yhdessä vaiheessa. (Keskinen et al. 2006)



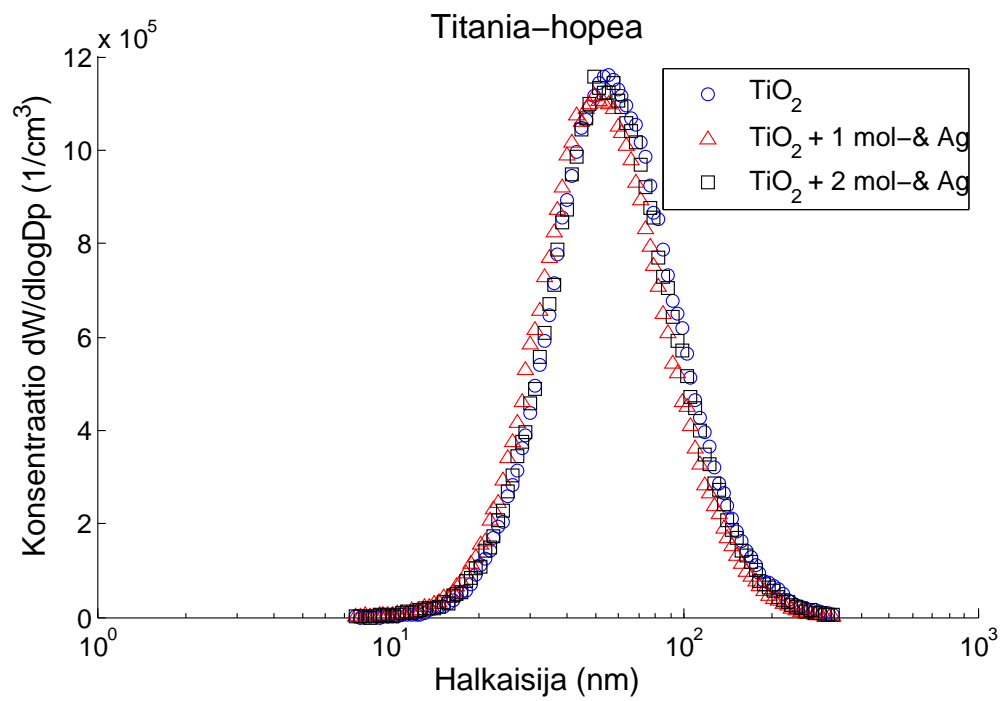
(a) Näytteen 111 leveysprofili.

(b) Näytteen 113 leveysprofili.



(c) Näytteen 117 leveysprofili.

Kuva 6.19: Hopealla seostettujen titaniapintojen leveysprofiilit. Kuvissa ympyrät tarkoittavat pinnoituksen jälkeen mitattuja kontaktikulmia ja neliöt ulkoaltistuksen jälkeen mitattuja kulmia.



Kuva 6.20: Ensimmäinen SMPS-kuva.

7. YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli tutkia jalometalliseostuksen vaikutusta nanohiukkassynteesiin. Tähän on käytetty nanosynteesiin soveltuvaa nesteliekkiruiskua, jolla voidaan luoda sekä yhdestä että useammasta aineesta koostuvia nanohiukkasia ja nanohiukkassysteemejä. Työssä käytettiin kahta esimerkkitapausta, joissa oli tuotettu keraamisia nanohiukkasia ja seostettu näitä jollakin jalometallilla. Ensimmäisessä tapauksessa käytettiin alumiinioksidia jota seostettiin palladiumilla ja toisessa titaanidioksidia jota seostettiin hopealla.

Alumiinioksidia ja palladiumia tuotettiin uudentyypin mittalaitteen testaamiseksi Euroopan Unionin rahoittamaan NANODEVICE-hankkeeseen liittyen. Tämä laite pystyy määrittämään tiettyjen hiukkasten pitoisuudet ilmassa perustuen niiden katalyyttisiin ominaisuuksiin. Tässä tapauksessa käytettiin hyväksi palladiumin katalysoimaa eteenin hydrogenaatioita etaaniksi. Aluminaa käytettiin tukirakenteena, johon palladiumhiukkaset kiinnittyivät. TEM-kuvien avulla pystyttiin toteamaan, että satojen nanometrien kokoiset aluminahiukkaset ja 2-3 nanometrin kokoiset palladiumhiukkaset yhdessä muodostavat tällaisen hiukkassysteemin, joskin prosessissa syntyi myös runsaasti vain palladiumista koostuvia agglomeraatteja. SMPS-mittausten perusteella pääteltiin, että myös aluminahiukkasista suurin osa muodostaa isojen pallomaisten hiukkasten sijaan 17 nanometrin kokoisia agglomeraatteja, joka vielä varmistettiin uusilla TEM-kuvilla. Nesteliekkiruiskulla tuotettiin hiukkasia muutellen palladiumin määrää 5-50 massaprosentin välillä ja tutkittiin tämän vaikutusta eteenin hydrogenaatioon. Aluminan ei havaittu häiritsevän reaktioita merkittävästi ja palladiumin määrän lisääntyessä myös katalyysisignaali voimistui. Nesteliekkiruiskulla pystyttiin siis tuottamaan haluttuja hiukkasia, joskin suurin osa hiukkasmateriaalista meni agglomeraatteihin.

Työssä ei päästy tarkastelemaan sitä, miten palladiumhiukkasten koko vaikutti niiden katalyyttisyyteen. Vaikka palladiumin määrää prekursorissa kasvatettiin, hiukkasten kokoa ei saatu kasvatettua vaan ne pysyivät 2-3 nanometrin kokoluokassa.

Työn toinen esimerkkitapaus oli osa MATINEN rahoittamaa DESSCO-projektia. Tässä projektissa on pyritty tuottamaan itsepuhdistuvia pintoja, joita voitaisiin käyttää esimerkiksi ajoneuvoissa. Titaanidioksidi on hyvin tunnettu aine ja sitä käytetään jo erilaisissa itsepuhdistuvuuteen perustuvissa sovelluksissa, kuten lasi-

pinnoilla ja veden puhdistuksessa. Tässä projektissa tällainen pinta haluttiin luoda lakatulle pinnalle, jonka pinnoittamisesta tällaista tarkoitusta varten ei ole kovin paljoa, jos yhtään, aiempaa tutkimustietoa. Projektissa valmistettiin kolmen vuoden aikana useita eriä joissa pinnoille deposoiitiin pelkkää titaniaa, raudalla saostettua titaniaa sekä hopealla saostettua titaniaa. Tämän työn puitteissa tästä suuresta näytemäärästä on valittu vain 1 mooliprosentilla hopeaa saostetut titaniapinnat ja näitä vastaavat puhtaat titaniapinnat. Hopeaseostuksella pyrittiin sekä parantamaan titaniapinnan fotokatalyyttisiä ominaisuuksia, että tuomaan hopean omia antibakteerisia ominaisuuksia pintoihin. Pintoja karakterisoitiin kontaktikulma- ja XPS-mittauksilla ja ulkoaltistuksen vaikutusta pintoihin tutkittiin. Myös pintojen palautuvuutta tutkittiin pitämällä pintoja vuorotellen ulkoilmassa jossa ne saivat UV-valoa tai sisällä pimeässä. Myös lämpökäsittelyä kokeiltiin. Titania- ja titaniahopeapinnoilla oli selkeä vaikutus siihen, mitä alkuaineita pinnoilta löytyi ulkoaltistuksen jälkeen. Hiilen määrä näillä pinnoilla oli selvästi referenssipintaa alempi, joten pintojen itsepuhdistuvuus näytti toimivan. Lisäksi ulkoilmassa pinnoista tuli superhydrofilisiä, joka myöskin tukee itsepuhdistuvuutta. Pinnat saatiin hylkimään taas vettä laittamalla ne pimeään, mutta lämpökäsittelyllä tämä prosessi saatiin paljon nopeammaksi. Hopean lisääminen ei pienentänyt titania-agglomeraattien kokoa merkittävästi, vaan niiden koko pysyi noin 50-55 nanometrissä. SMPS:llä mitattujen kokojakaumien perusteella voidaan silti todeta hopean kiinnittyvän titania-agglomeraattien pinnalle. Lisäksi hopean läsnäolo ei juuri parantanut titanian itsepuhdistuvuutta, vaan ehkä jopa hieman heikensi sitä.

Hopean antibakteeristen vaikutusten toteamiseksi näytteille pitäisi ehdottomasti tehdä tähän soveltuvia kokeita. Näitä ei valitettavasti pystytty tekemään valmiiksi ennen tämän kirjoittamista, mutta alustavien tulosten perusteella titaniahopeapinnoilla näyttää olevan antibakteerisia ominaisuuksia. Näiden ominaisuuksien varmistamisen lisäksi tulevaisuudessa olisi syytä saada isompia kappaleita pinnoitettua ja testattua. Tätä varten onkin jo pinnoitettu erilaisia suurempia ajoneuvojen osia. Nämä osat on tarkoitus kiinnittää johonkin käytössä olevaan ajoneuvoon, jotta nähdään pinnoitteen toimivuus ja kestävyys todellisessa tilanteessa. Hopealla seostettuja näytteitä tehtiin melko suppea näyte-erä. Suurempi määrä näytteitä voisi ehkä tuoda hopean vaikutuksen paremmin esiin. Hopean määrää prekursorissa olisi myös ollut hyvä kasvattaa, mutta hopeanitraatin liukenevuus isopropanoliin on melko huono. Valitsemalla lähtöaineet eri tavalla olisi mahdollista saada enemmän hopeaa hiukkasiin.

Työn tuloksia voidaan pitää hyvinä, sillä ne osoittavat nesteliekkiruiskun soveltuvan erittäin hyvin monikomponenttihiukkasten valmistukseen. Hiukkasia voidaan valmistaa yksivaiheisessa prosessissa suuria määriä ja valitsemalla prekursori oikein, on mahdollista valmistaa lukuisia erilaisia hiukkasia. Myös hiukkasissa esiintyvien

materiaalien määrää toisiinsa verrattuna voidaan säätää helposti prekursorin valmistusvaiheessa. Tässä seostettiin keraamisia nanohiukkasia jalometalleilla, mutta jatkossa olisi mielenkiintoista tutkia muun kaltaisia yhdistelmiä, esimerkiksi kahta keraamista ainetta joiden kiehumispisteet olisivat melko lähellä toisiaan.

LÄHTEET

- Aromaa, M. 2006. Nanokokoisten titaanidioksidahiukkasten tuottaminen nesteliek-kiruiskutuksella. Diplomityö. Tampere. Tampereen teknillinen yliopisto. 89 s.
- Aromaa, M., Keskinen, H. ja Mäkelä, J.M. 2007. The effect of process parameters on the Liquid Flame Spray generated titania nanoparticles. *Biomolecular Engineering* 24, pp. 543–548.
- Binder, A., Seipenbusch, M., Muhler, M. ja Kasper, G. 2009. Kinetics and particle size effects in ethene hydrogenation over supported palladium catalysts at atmospheric pressure. *Journal of Catalysis* 268, 1, pp. 150–155.
- Choy, K. 2003. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science* 48, 2, pp. 57–170.
- Ehrman, S.H., Friedlander, S.K. ja Zachariah, M.R. 1998. Characteristics of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame. *Journal of Aerosol Science* 29, 5–6, pp. 687–706.
- Friedlander, S.K. ja Wu, M.K. 1994. Linear rate law for the decay of the excess surface area of a coalescing solid particle. *Physical Review B* 49, 5, pp. 3622–3624.
- Fujishima, A., Rao, T.N. ja Tryk, D.A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1, pp. 1–21.
- Gross, K.A., Tikkanen, J., Keskinen, J., Pitkänen, V., Eerola, M., Siikamäki, R. ja Rajala, M. 1999. Liquid Flame Spraying for Glass Coloring. *Journal of Thermal Spray Technology* 8, 4, pp. 583–589.
- He, C., Yu, Y., Hu, X. ja Larbotb, A. 2002. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Applied Surface Science* 2, 1–4, pp. 239–247.
- Heine, M.C. ja Pratsinis, S.E. 2005. Droplet and Particle Dynamics during Flame Spray Synthesis of Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, pp. 6222–6232.
- Hinds, W.C. 1982. *Aerosol Technology: Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, New York, 424 s.
- Huisken, F., Kohn, B., Alexandrescu, R., Cojocaru, S., Crunteanu, A., Ledoux, G. ja Reynaud, C. 1999. Silicon carbide nanoparticles produced by CO_2 laser pyrolysis of $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ gas mixtures in a flow reactor. *Journal of Nanoparticle Research* 1, 2, pp. 293–303.

Hung, C.H. ja Katz, J.L. 1992. Formation of mixed oxide powders in flames: Part I. TiO_2 - SiO_2 . *Journal of Materials Research* 7, 7, pp. 1861–1869.

Jensen, J.R., Johannessen, T., Wedel, S. ja Livbjerg, H. 2000. Preparation of ZnO - Al_2O_3 particles in a premixes flame. *Journal of Nanoparticle Research* 2, 4, pp. 363–373.

Keskinen, H., Mäkelä, J.M., Aromaa, M., Keskinen, J., Areva, S., Teixeira, C.V., Rosenholm, J.B., Pore, V., Ritala, M., Leskelä, M., Raulio, M., Salkinoja-Salonen, M.S., Levänen, E. ja Mäntylä, T. 2006. Titania and titania-silver nanoparticle deposits made by Liquid Flame Spray and their functionality as photocatalyst for organic- and biofilm removal. *Catalysis Letters* 111, 3–4, pp. 127–132.

Keskinen, H., Mäkelä, J.M., Aromaa, M., Ristimäki, J., Kanerva, T., Levänen, E., Mäntylä, T. ja Keskinen, J. 2007. Effect of silver addition on the formation and deposition of titania nanoparticles produced by liquid flame spray. *Journal of Nanoparticle Research* 9, 4, pp. 569–588.

Keskinen, H., Mäkelä, J.M., Vippola, M., Nurminen, J., Liimatainen, J., Lepistö, T. ja Keskinen, J. 2004. Generation of silver/palladium nanoparticles by liquid flame spray. *Journal of Materials Research* 19, 5, pp. 1544–1550.

Kodas, T.T. ja Hampden-Smith, M.D. 1999. *Aerosol Processing of Materials*. Wiley - VHC, 680 s.

Lide, D.R. 2008. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed. Taylor & Francis,.

Litter, M.I. ja Navío, J.A. 1996. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 98, 3, pp. 171–181.

Mädler, L., Stark, W.J. ja Pratsinis, S.E. 2002. Flame-made ceria nanoparticles. *Journal of Materials Research* 17, 6, pp. 1356–1362.

Mäkelä, J.M., Hellstén, S., Silvonen, J., Vippola, M., Levänen, E. ja Mäntylä, T. 2006. Collection of Liquid Flame Spray Generated TiO_2 Nanoparticles on Stainless Steel Surface. *Materials Letters* 60, 4, pp. 530–534.

Mäkelä, J.M., Keskinen, H., Forsblom, T. ja Keskinen, J. 2004. Generation of metal and metal oxide particles by liquid flame spray process. *Journal of Materials Science* 39, 8, pp. 2783–2788.

- Mitchnick, M.A., Fairhurst, D. ja Pinnell, S.R. 1999. Microfine zinc oxide (Z-Cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent. *Journal of the American Academy of Dermatology* 40, 1, pp. 85–90.
- Patankar, N.A. 2004. Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars. *Langmuir* 20, 19, pp. 8209–8213.
- Pawinrat, P., Mekasuwandumrong, O. ja Panpranot, J. 2009. Synthesis of Au–ZnO and Pt–ZnO nanocomposites by one-step flame spray pyrolysis and its application for photocatalytic degradation of dyes. *Catalysis Communications* 10, 10, pp. 1380–1385.
- Perry, R.H. ja Green, D.W. 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed. McGraw-Hill,.
- Pratsinis, S. 1998. Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders. *Progress in Energy and Combustion Science* 23, 3, pp. 197–219.
- Sotiriou, G.A., Hirt, A.M., Lozach, P., Teleki, A., Krumeich, F. ja Pratsinis, S.E. 2011. Hybrid, Silica-Coated, Janus-Like Plasmonic-Magnetic Nanoparticles. *Chemistry of Materials* 23, 7, pp. 1985–1992.
- Sotiriou, G.A., Sannomiya, T., Teleki, A., Krumeich, F., Vörös, J. ja Pratsinis, S.E. 2010. Non-Toxic Dry Coated Nanosilver for Plasmonic Biosensors. *Advanced Functional Materials* 20, 24, pp. 4250–4257.
- Stark, W.J. ja Pratsinis, S.E. 2002. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles. *Powder Technology* 126, 4, pp. 103–108.
- Teisala, H., Tuominen, M., Aromaa, M., Mäkelä, J.M., Stepien, M., Saarinen, J.J., Toivakka, M. ja Kuusipalo, J. 2010. Development of superhydrophobic coating on paperboard surface using the Liquid Flame Spray. *Surface and Coatings Technology* 205, 2, pp. 436–445.
- Tikkanen, J., Gross, K.A., Berndt, C.C., Pitkänen, V., Keskinen, J., Raghu, S., Rajala, M. ja Karthikeyan, B. 1997. Characteristics of liquid flame spray process. *Surface and Coatings Technology* 90, 3, pp. 210–216.
- Wang, C. ja Jing, J.Y. 1999. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chemistry of Materials* 11, 11, pp. 3113–3120.
- Wang, S.C. ja Flagan, R.C. 1990. Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 13, 2, pp. 230–240.

Windeler, R.S., Lehtinen, K.E.J. ja K., F.S. 1997. Production of Nanometer-Sized Metal Oxide Particles by Gas Phase Reaction in a Free Jet. II: Particle Size and Neck Formation-Comparison with Theory. *Aerosol Science and Technology* 27, 2, pp. 191–205.

Woodruff, D.P. ja Delchar, T.A. 1994. *Modern Techniques of Surface Science*, 2nd ed. Cambridge University Press, 591 s.

Zeng, H. ja Sun, S. 2008. Syntheses, Properties, and Potential Applications of Multicomponent Magnetic Nanoparticles. *Advanced Funtional Materials* 18, 3, pp. 391–400.